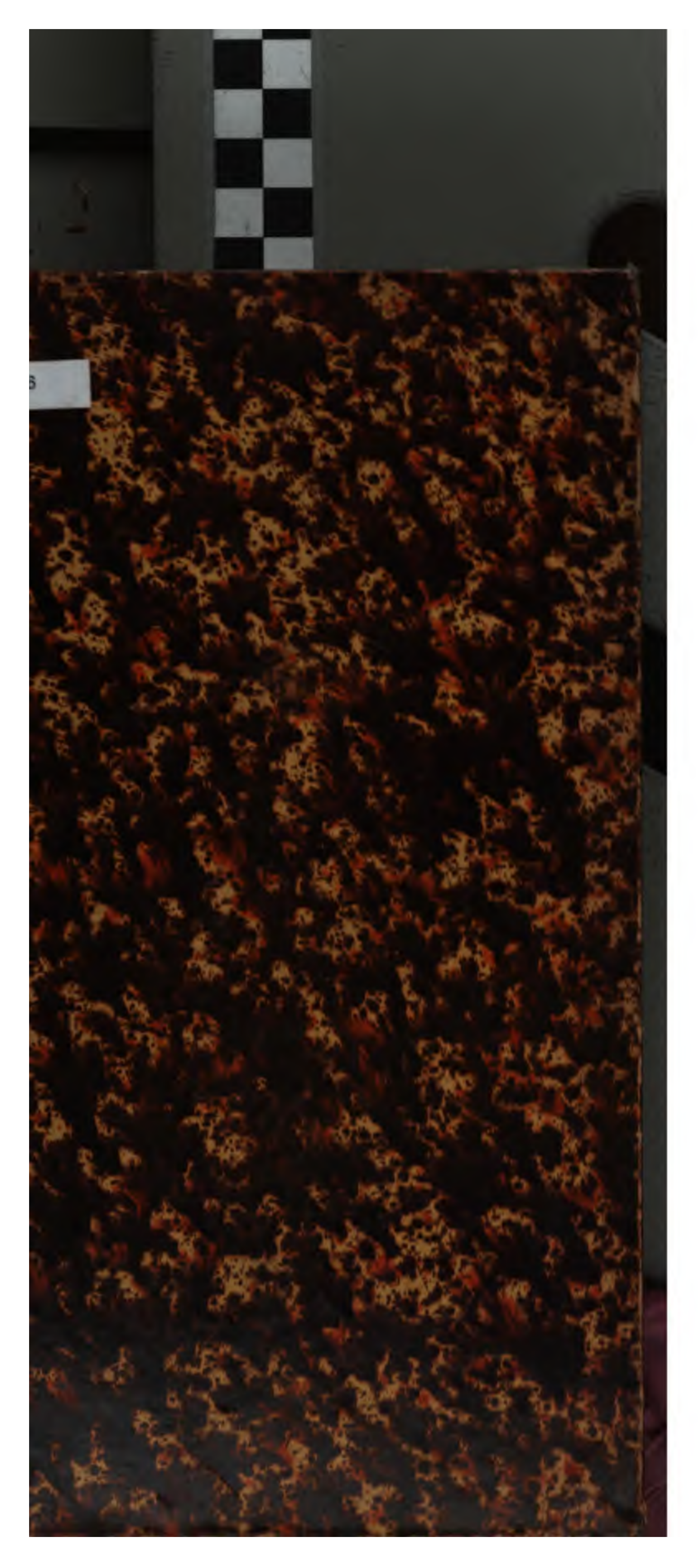



1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



MÉMOIRES

DE LA SOCIÉTÉ DES

SCIENCES PHYSIQUES ET NATURELLES

DE BORDEAUX

MÉMOIRES

DE LA SOCIÉTÉ

DES SCIENCES

PHYSIQUES ET NATURELLES

DE BORDEAUX

TOME VII

A PARIS

CHEZ J.-B. BAILLIÈRE

LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE IMPÉRIALE DE MÉDECINE

rue Hautefeuille, 19.

A Londres, chez H. Baillière, 219, Regent Street.—A New-York, chez H. Baillière, 290, Broadway

A Madrid, chez Bailly-Baillière, calle del Principe, 11

A BORDEAUX

CHEZ CHAUMAS-GAYET, LIBRAIRE

Cours du Chapeau-Rouge, 34

1869

MÉMOIRES

DE LA SOCIÉTÉ DES

SCIENCES PHYSIQUES ET NATURELLES

DE BORDEAUX

MM. GUÉPIN, docteur en médecine.
GUESTIER (Daniel), négociant.
GYOUX, docteur en médecine et en chirurgie, médecin-adjoint des Hôpitaux et Hospices.
HOÜEL, professeur à la Faculté des Sciences.
HUMBLOT, professeur au Lycée Impérial.
JEANNEL, O. ✻, professeur à l'École de Médecine.
KIRSCH, étudiant en médecine.
LACOLONGE (O. DE), ✻, chef d'escadron d'artillerie en retraite.
LACROIX, professeur au Lycée Impérial.
LADEVI-ROCHE, docteur en médecine, licencié ès sciences.
LAGRANDVAL (DE), professeur au Lycée Impérial.
LANDE, 1er interne à l'Hôpital Saint-André, prosecteur à l'École de Médecine.
LANELONGUE, professeur suppléant à l'École de Médecine.
LANGLADE (DE), ingénieur civil, ancien élève de l'École Polytechnique.
LAVERGNÉ (comte DE), ✻.
LESPIAULT, ✻, professeur à la Faculté des Sciences.
LINDER, ✻, ingénieur des Mines.
LOQUIN, secrétaire de la Société musicale de Sainte-Cécile.
LUZUN, docteur en médecine.
MARX, docteur en médecine.
MÉTADIER (Ad.), docteur en médecine, licencié ès sciences.
MÉTADIER (P.), professeur à l'École de Médecine.
MICÉ, licencié ès sciences, professeur à l'École de Médecine.
MORISOT, professeur au Lycée Impérial.
ORÉ, ✻, docteur ès sciences, professeur à l'École de Médecine.
PEREZ, professeur à la Faculté des Sciences.
PÉRIER, pharmacien à Pauillac (Gironde).
PERRENS, professeur à l'École de Médecine.
PEYROT, docteur en médecine.
POTOCKI, licencié ès sciences, conducteur des Ponts-et-Chaussées.
PRAT, pharmacien à Bordeaux.
RATHEAU, ✻, commandant du Génie.
REIMONENCQ, docteur en médecine.
ROBAGLIA, ✻, ingénieur des Ponts-et-Chaussées.
RODIER, professeur du cours de physique de la Société Philomathique.
ROYER, licencié ès sciences, chef d'institution.
SAMY, préparateur à la Faculté des Sciences.
SANSAS, avocat à la Cour Impériale.
SERRÉ-GUINO, professeur au Lycée Impérial.
SIRECH, médecin.
SOLLES, docteur en médecine.
SOUS, docteur en médecine.
VALAT, ancien recteur.
VERGELY, docteur en médecine.

Membres honoraires.

MM. BONCOMPAGNI (le prince), à Rome.

COLLINS (Matthew), senior moderator au Collége de la Trinité, à Dublin.

FORTI (Dr Angelo), professeur au Lycée Royal de Pise.

GRUNERT (Dr), professeur à l'Université de Greifswald, rédacteur des *Archives de Mathématiques et de Physique*.

KOWALSKI, directeur de l'Observatoire de l'Université Impériale de Kazan.

MAGNUS, membre de l'Académie des Sciences de Berlin.

RUBINI, professeur à l'Université Royale de Naples.

SCHMIDT (Fr.), architecte à Pest.

Membres correspondants.

MM. BOUDET (Félix), secrétaire général de la Société de Secours des Amis des Sciences, à Paris.

BOUÉ, régent de physique au collége de Sarlat (Dordogne).

BURGADE, docteur en médecine, à Libourne.

DELBOS, docteur ès sciences, directeur de l'École des Sciences appliquées de Mulhouse.

GARRIGAT, docteur en médecine.

JOURDAIN, professeur à la Faculté des Sciences de Montpellier.

KEMMERER DE SAINT-MARTIN, docteur en médecine, île de Ré.

LARRET (DE), docteur en médecine à Saint-Astier (Gironde).

LE BESGUE, ✻, correspondant de l'Institut de France (Académie des Sciences), professeur honoraire à la Faculté des Sciences de Bordeaux.

MANÈS, ✻, officier de l'armée.

MONTESQUIOU (Louis DE), docteur en médecine, près d'Agen.

MUSSET, docteur ès sciences, chef d'institution à Toulouse.

PICKMAN, manufacturier à Séville.

RAMEY (Eugène), naturaliste à Paris.

RODET, ingénieur de la Manufacture des Tabacs de Paris, ancien élève de l'École Polytechnique.

SENTEX, docteur en médecine à Saint-Sever (Landes).

EXTRAITS

DES

PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES DE LA SOCIÉTÉ.

ANNÉE 1868-69.

Président : M. GLOTIN. — *Secrétaires :* MM. SERRÉ-GUINO et RATHEAU.

Séance du 19 novembre 1868. — La Société procède au renouvellement de son Bureau.

Sont élus pour l'année 1868-69 :

Président	M. GLOTIN.
Vice-Président	M. le Dr JEANNEL.
Secrétaire	M. SERRÉ-GUINO.
Secrétaire adjoint	M. RATHEAU.
Archiviste	M. HOÜEL.
Trésorier	M. le Dr MICÉ.
Membres du Conseil d'administration.	MM. O. DE LACOLONGE, ABRIA, LESPIAULT, BAUDRIMONT, MORISOT.

— M. ABRIA donne communication de ses recherches sur la chaleur spécifique de la farine de froment, recherches entreprises au sujet de l'étuvage des farines. (Voy. les *Mémoires de la Société*, t. V.)

— M. DE LACOLONGE donne connaissance à la Société d'une lettre qu'il a adressée à l'Académie des Sciences le 14 du courant, dans le but de donner de la publicité à deux idées qu'il n'a pas eu le temps d'approfondir, mais qui pourraient mener peut-être à des résultats industriels utiles. La première est relative aux roues à réaction à vapeur : en y faisant entrer la vapeur par intermittence régulière, de façon à la forcer d'agir avec une détente prolongée, on augmenterait peut-être le rendement trop faible des moteurs de ce genre.

Si cette combinaison réussissait, on pourrait, en second lieu, l'employer à chauffer l'air pour les usages industriels. Il suffirait, pour cela, de monter cette roue à réaction à vapeur sur l'arbre d'un

ventilateur à force centrifuge, et en même temps d'entourer le conduit porte-vent par celui d'échappement de la vapeur. Celle-ci, en se condensant, céderait son calorique à l'air lancé par le ventilateur. Il y aurait à établir une certaine proportion dans les volumes d'air et de vapeur, les pressions, les vitesses d'échappement et les dimensions des organes, pour obtenir un résultat voulu.

— Publications reçues :

Bulletin de la Société algérienne de Climatologie. 5e année, nos 1-3 ALGER, 1868. — In-8°.

Mémoires de la Société académique de Maine-et-Loire. T. XXI et XXII. ANGERS, 1867-68. — in-8°.

Monatsbericht.... Compte rendu mensuel de l'Académie royale des Sciences de Prusse. BERLIN, mai-juillet 1868. — 3 fasc. in-8°.

Mittheilungen.... Mémoires de la Société des Sciences naturelles de BERNE. 1868, nos 619-653. — In-8°.

Verhandlungen.... Actes de la Société Helvétique des Sciences naturelles, à Rheinfelden. AARAU, 1867. — In-8°.

Comptes rendus des séances de l'Académie impériale des Sciences, Belles-Lettres et Arts de BORDEAUX. 1868-69, n° 1. — In-8°.

Journal de Médecine de BORDEAUX. Juillet-septembre 1868.— In-8°.

L'Union médicale de la Gironde. BORDEAUX, janvier-septembre 1868; in-8°.

Journal d'Éducation, par M. Clouzet aîné. 19e année, nos 11-12, et 20e année, n° 1. BORDEAUX, 1868. — In-8°.

Mémoires de la Société impériale des Sciences naturelles de CHERBOURG. T. XIII, 1868. — Gr. in-8°.

Mémoires de la Société de Physique et d'Histoire naturelle de GENÈVE. T. XIX, 2e partie, 1868. — In-4°.

Outchonyia.... Mémoires scientifiques de l'Université impériale de KAZAN. Année 1861-66. — 17 fasc. gr. in-8°, 1 fasc. in-4°.

Sbornik.... Recueil de Mémoires publiés par l'Université de KAZAN, à l'occasion du 50e anniversaire de sa fondation, en 1855. — 1 vol. gr. in-8°.

Mémoires de la Société royale des Sciences de LIÉGE. 2e série, t. I et II, 1866-67. — In-8°.

Mémoires de l'Académie impériale des Sciences, Belles-Lettres et Arts de LYON. Classe des Lettres. T. XIII, 1866-68. — Gr. in-8°.

Memorie.... Mémoires de l'Institut royal Lombard des Sciences et des Lettres : Sciences mathématiques et naturelles, t. X, fasc. 4 et 5; — Lettres et Sciences morales, t. X, fasc. 4. MILAN, 1867. — Gr. in-4°.

Rendiconti.... Comptes rendus de l'Institut royal Lombard des

Sciences et des Lettres. *1re série :* Sciences, t. IV, fasc. 3-10; Lettres, t. IV, fasc. 3-10. *2e série :* t. I, fasc. 1-13. MILAN, 1867-68. — In-8°.

Sitzungsberichte.... Comptes rendus des séances de l'Académie royale des Sciences de Bavière. MUNICH, 1867, t. I, n° 4, et t. II; 1868, t. I, n° 1. — In-8°.

Il Nuovo Cimento. T. XXVIII, juillet-septembre 1868. PISE. — In-8°.

Abhandlungen.... Mémoires de la Société royale des Sciences de Bohême; 6e série, t. I. PRAGUE, 1867. — In-4°.

Sitzungsberichte.... Comptes rendus des séances de la Société royale des Sciences de Bohême. PRAGUE, 1867. — 2 fasc. in-8°.

Bulletin de la Société des Sciences naturelles de l'Ardèche, n° 4. PRIVAS, 1867. — In-8°.

Académie de LA ROCHELLE. *Section des Sciences naturelles. Annales.* N° 8, 1868. — In-8°.

Revue agricole, industrielle, littéraire et artistique. T. XXIII, nos 7-8. VALENCIENNES, 1868. — In-8°.

Atti.... Actes de l'Institut royal Vénitien. VENISE, 3e série, t. XIII, nos 5, 6, 8, 9. — In-8°.

Sitzungsberichte.... Comptes rendus des séances de l'Académie impériale des Sciences de VIENNE. Octobre-décembre 1867. — 2 fasc. gr. in-8°.

Report.... Rapport sur les épidémies de choléra et de fièvre jaune dans l'armée des États-Unis. WASHINGTON. — In-4°.

Notice sur les titres et travaux scientifiques du Dr Paul BERT. Paris, 1868. — In-4°.

On the Principles.... Sur les principes de la Médecine esthétique, par J. P. CATLOW. Londres, 1867. — 1 vol. in-8°.

A. DE CHASTEIGNER : *L'âge de pierre dans les Landes de la Gironde.* Bordeaux, 1868. — In-8°.

De l'Hydrothérapie à domicile; par le Dr P. DELMAS. Bordeaux, 1868. — In-8°.

LINDER : *Étude sur les terrains de transport du département de la Gironde.* Bordeaux, 1868. — In-8°.

PEREIRA DA COSTA : *Monuments pré-historiques. Description de quelques dolmens ou antas de Portugal.* Lisbonne, 1868. — In-4°.

Séance du 3 décembre 1868. — M. KIRSCH est élu membre titulaire.

— M. MICÉ commence la lecture d'un long et intéressant travail sur les progrès de la chimie organique pendant l'année 1868. Ce

travail sera mis au net par l'auteur, et publié dans les Mémoires de la Société.

— Publications reçues :

Mémoires de la Société académique de Maine-et-Loire. T. VI, IX, XI-XII, XIII-XIV, XVII, XVIII. ANGERS. — In-8°.

L'Union médicale de la Gironde. BORDEAUX, 1868, n° 10. — In-8°.

Journal d'Éducation, par M. *Clouzet* aîné. 20e année, n° 2. BORDEAUX, 1868. — In-8°.

Société d'Histoire naturelle de BOSTON : *Memoirs,* t. I, 3e partie, 1868; in-4°. — *Proceedings,* t. II, III, IV, V, VI, XI; in-8°. — *Condition....* État et travaux de la Société. 1867 et 1868; 2 broch. in-8°. — *Annual,* I, 1868-69; in-12.

Transactions.... Actes de l'Institut des Ingénieurs d'Écosse. T. I-XI. GLASGOW, 1857-68. — In-8°.

Mémoires de la Société impériale des Sciences, de l'Agriculture et des Arts de LILLE. 3e série, t. IV et V, 1868. — In-8°.

Mémoires de l'Académie de Stanislas. NANCY, 1867. — 1 vol. in-8°.

Bulletin de la Société d'Histoire naturelle de NEUCHATEL. T. VIII, 1er cahier, 1868. — In-8°.

Annals.... Annales du Lycée d'Histoire naturelle de NEW-YORK. T. VIII, nos 15-17, 1867. — In-8°.

Proceedings.... Actes de l'Académie des Sciences naturelles de PHILADELPHIE. 1867, nos 1-4. — In-8°.

Bullettino.... Bulletin de Bibliographie et d'Histoire des Sciences mathématiques et physiques. Publié par *B. Boncompagni.* T. I. ROME, janvier-juillet 1868. — In-4°.

The Transactions.... Actes de l'Académie des Sciences de SAINT-LOUIS. T. II, n° 3, 1868. — In-8°.

Bulletin de l'Académie Impériale des Sciences de SAINT-PÉTERSBOURG. T. XII, nos 2-5. — Gr. in-4°.

Revue agricole, industrielle, littéraire et artistique. VALENCIENNES, septembre 1868. — In-8°.

Annual.... Rapport annuel du Bureau des Administrateurs de l'Institut Smithsonien. Années 1856, 1860, 1863, 1866. WASHINGTON. — In-8°.

Smithsonian..... Mélanges publiés par l'Institut Smithsonien. T. I-VIII. WASHINGTON, 1862-67. — In-8°.

Introduction au Calcul Gobârî et Hawâî. Traité d'Arithmétique, traduit de l'arabe par Fr. Woepcke. ROME, 1866. — Broch. in-8°.

Catalogo.... Catalogue des manuscrits possédés actuellement par *D. Balthasar Boncompagni.* Rédigé par *E. Narducci.* ROME, 1862. — In-8°

Appendici..... Appendices au Catalogue des livres en vente à Rome, à l'Imprimerie des Sciences mathématiques et physiques. 1867. — Broch. in-8°.

Séance du 17 décembre 1868. — M. Potocki rend compte d'un Mémoire de M. Kovalefski, inséré dans les Mémoires scientifiques de l'Université de Kazan, année 1865, en langue russe. Ce Mémoire est relatif à l'étude de la respiration pulmonaire, faite d'une manière directe et immédiate à l'aide de la trachéotomie.

M. Potocki décrit et donne le dessin de l'appareil employé par le savant russe, qui a opéré sur des lapins. Voici les conclusions de ce travail :

1° La quantité d'oxygène absorbée dans l'unité de temps est indépendante de la constitution de l'atmosphère respirable.

2° La quantité d'oxygène absorbée dans l'unité de temps augmente avec le mouvement musculaire, soit volontaire, soit convulsif, de l'animal.

3° Le volume d'acide carbonique produit dans l'unité de temps est plus petit que celui de l'oxygène absorbé dans le même temps; il est sensiblement le même, soit que la respiration ait lieu dans l'air, soit qu'elle ait lieu dans l'oxygène.

4° La dépendance entre la quantité d'acide carbonique produite et l'activité des mouvements musculaires est remarquable.

5° Le nombre des respirations par minute va en diminuant, mais les respirations finales sont plus profondes.

— M. Baudrimont pense que les expériences faites avec cet appareil seront rarement comparables, parce que les résultats doivent varier forcément avec l'habileté ou l'habitude du manipulateur, et que les erreurs possibles, sinon probables, sont du même ordre de grandeur que les quantités à déterminer.

— M. Micé continue la lecture de son travail sur les progrès de la Chimie organique en 1868.

— Publications reçues :

Monatsbericht.... Compte rendu mensuel de l'Académie des Sciences de Berlin. Août-octobre 1868. — 2 fasc. in-8°.

L'Union médicale de la Gironde. Bordeaux, novembre 1868. — In-8°.

Verhandlungen.... Actes de la Société d'Histoire naturelle et de Médecine de Heidelberg. T. IV, n° 6, 1868. — In-8°.

Atti.... Actes de l'Académie Pontificale des *Nuovi Lincei*. Années XVII, XVIII, XIX, XX, et année XXI, nos 1-4. Rome, 1863-68. — In-4°.

Bullettino.... Bulletin de Bibliographie et d'Histoire des Sciences mathématiques et physiques. Par *B. Boncompagni.* Rome, août 1868. — In-4°.

Revue agricole, industrielle, littéraire et artistique. Valenciennes, octobre 1868. — In-8°.

Atti... Actes de l'Institut Royal Vénitien T. XIII, 10e livr. Venise, 1868. — In-8°.

Pereira da Costa. *Mollusques fossiles. Gastéropodes des terrains tertiaires.* 1er cahier. Lisbonne, 1866. — In-4°.

Envois de M. le prince Boncompagni :

1° *Scritti....* Œuvres de Léonard de Pise, mathématicien du XIIIe siècle. Publiées par *B. Boncompagni.* Rome, 1857-1862. — 2 vol. gr. in-4°.

2° 26 brochures in-4° et 15 brochures in 8°. (Voir le catalogue, tome VI des *Mémoires de la Société des Sciences physiques et naturelles,* Bulletin bibliographique, pages LXIV et LXVI.)

Séance du 7 janvier 1869. — M. Perez fait une communication relative à la génération des Gastéropodes. Il a vu sur des *Arion Rufus,* peu de temps après l'accouplement, les spermatozoïdes, devenus libres dans la poche copulatrice par la rupture du spermatophore, s'engager dans le canal excréteur de cette poche, le parcourir dans toute sa longueur, et arriver ainsi dans le vestibule. Ils traversent ensuite cette cavité en rampant dans le fond du sillon qui existe sur sa paroi, entre les orifices du canal excréteur de la poche et de l'oviducte. Ils pénètrent dans ce dernier conduit, où M. Perez a pu les suivre jusqu'à la longeur de quelques millimètres. Les spermatozoïdes progressent ainsi en masse, sous forme d'un cordon plus ou moins épais, assez cohérent pour qu'il soit facile de le dégager dans toute sa longueur, depuis la poche copulatrice jusque dans l'oviducte.

Ainsi, le sperme n'est point destiné à séjourner dans la poche copulatrice ; il en sort un petit nombre d'heures après le rapprochement des deux individus, pour aller dans l'oviducte à la rencontre des ovules. Il est donc bien certain que, malgré leur mélange dans la glande hermaphrodite, les deux éléments de la génération demeurent sans action l'un sur l'autre, et que l'accouplement est nécessaire à la fécondation, dont le mécanisme se ramène ainsi à la forme ordinaire.

— M. Hoüel lit ensuite une Notice sur l'illustre géomètre Bernard Riemann, professeur à l'Université de Gœttingue, enlevé à la science à l'âge de quarante ans. Cette Notice a été extraite en

partie du *Bulletin de la Société des Sciences de Gœttingue,* complété par un certain nombre de renseignements fournis directement à M. Hoüel par M. le professeur Angelo Forti.

Georges Frédéric Bernard RIEMANN naquit, le 17 septembre 1826, à Breselenz, sur les bords de l'Elbe. Son père, qui était pasteur de ce village, lui donna, comme à ses frères et sœurs, la première éducation. A quatorze ans, il entra au lycée de Hanovre, qu'il quitta deux ans plus tard, malgré ses succès, pour aller à Lunebourg, sous la direction de Schmalfuss, qui le poussa spécialement dans l'étude des mathématiques transcendantes.

Après quatre années de sérieuses et fructueuses études, il se rendit, en 1846, à l'Université de Gœttingue, où il suivit les leçons de Gauss; puis, en 1847, il alla à Berlin suivre celles de Jacobi, et il s'y lia avec Dirichlet. En 1849, il revint à Gœttingue pour préparer sa thèse doctorale. Il s'y établit définitivement, et commença la série des travaux qui l'ont rendu célèbre. On peut lire, dans le *Bulletin de la Société des Sciences de Gœttingue,* année 1847, l'analyse de ces travaux. Mais il était loin de pouvoir s'y livrer tranquillement : il ne pouvait le faire qu'au milieu de tristes préoccupations, qui ne réussissaient pas cependant à le détourner de ses idées; ou plutôt il s'y absorbait avec encore plus d'ardeur, afin d'échapper à ses chagrins. Son premier souci lui venait de son manque de fortune, et de la nécessité de se procurer des moyens d'existence : sa position de professeur extraordinaire à l'Université ne pouvait y suffire qu'avec peine. Puis ensuite, une maladie héréditaire dans sa famille lui en enleva successivement la plus grande partie. Bientôt il se sentit atteint lui-même; et ce n'était qu'en luttant contre ces tortures physiques et morales, qu'il pouvait se livrer à un travail trop souvent interrompu. Ce fut dans cet espace de temps qu'il fut nommé correspondant de l'Académie de Berlin.

Cependant, en 1858, deux de ses sœurs, seules survivantes de sa nombreuse famille, vinrent s'établir auprès de lui, et apporter un peu de charme à son existence. Elle s'embellit encore davantage par son mariage avec Élisa Roch, *bella e giovane signora tedesca,* dit le professeur Forti, lequel eut lieu en 1862. Malheureusement la santé continua à lui faire défaut. Peu de temps après son mariage, les symptômes de la maladie de poitrine héréditaire se manifestèrent d'une manière plus alarmante, et les médecins lui conseillèrent le séjour en Sicile pendant l'hiver de 1862-1863. Il put entreprendre ce voyage, grâce à la libéralité de l'administration universitaire et avec l'aide des autres professeurs ses collègues, autrefois ses maîtres. Il fit ensuite quelques séjours à Florence et à Venise, et il

s'établit à Pise en octobre 1863. C'est là qu'il se lia avec le professeur Angelo Forti. Pendant son séjour dans cette ville, une place étant devenue libre à l'Université, par suite de la mort de Mossotti, Riemann fut proposé pour le remplacer; mais il ne voulut pas accepter avant d'avoir de son souverain l'autorisation de quitter Gœttingue. Le roi de Hanovre, plutôt que d'y consentir, augmenta ses appointements, et lui permit de ne faire de leçons que quand il le jugerait à propos.

A la fin de 1865, croyant à une amélioration dans sa santé, Riemann revint à Gœttingue; mais ce n'était qu'un temps d'arrêt dans le mal. Les soins dévoués et intelligents de sa compagne, la patience admirable avec laquelle elle se pliait aux irrégularités de caractère produites par la maladie et par le chagrin de voir ses travaux arrêtés, rien ne pouvait sauver le pauvre professeur. Il dut abandonner encore une fois sa patrie, et il vint se réfugier à Selasca, près d'Intra, sur les bords du lac Majeur. La mort l'y frappa le 20 juillet 1866. La veille encore, il travaillait à ses recherches sur l'organe de l'ouïe. Sa veuve s'est retirée à Gœttingue avec sa fille.

Vieilli avant l'âge par la maladie, obligé de parler à voix basse, et, dans les derniers temps de sa vie, ne pouvant même causer que par écrit, le visage pâli à la suite de nombreuses hémoptysies, Riemann n'avait conservé de la jeunesse que sa chevelure d'un beau noir, laquelle faisait encore mieux ressortir la pâleur de sa figure. Il parlait fort mal l'italien, et s'obstinait cependant à se servir de cette langue, quoiqu'à Pise ses amis lui parlassent le français, qu'il connaissait très bien. Il était d'une grande modestie, évitant toute conversation sur lui-même ou sur ses travaux; et si, pour l'intéresser, on lui parlait de quelqu'un de ses Mémoires, il passait adroitement à un autre sujet. En politique, il était éminemment libéral.

Riemann a laissé peu d'écrits, mais tous sont des chefs-d'œuvre. Malheureusement sa rédaction est tellement concise que, sans les publications faites par ses anciens élèves, bien peu de géomètres auraient été capables de pénétrer ses profondes découvertes.

La tombe de Riemann, élevée à Selasca, porte l'inscription suivante : « *Hier ruhet in Gott* GEORG FRIEDRICH BERNHARD RIEMANN, » *Professor zu Göttingen, geboren in Breselenz den 17 Sept. 1826,* » *gestorben in Selasca, den 20 Juli 1866. — Denen die Gott lieben,* » *müssen alle Dinge zum besten dienen.* »

— M. MICÉ continue la lecture de son travail sur les progrès de la Chimie organique en 1868. Il s'occupe principalement des acides tannins et des substances tirées de diverses plantes et écorces, café, fougères, etc.

— Publications reçues :

Mémoires de la Société Académique de Maine-et-Loire. T. I, III-IV, V. ANGERS, 1857-59. — In-8°.

L'Union médicale de la Gironde. BORDEAUX, décembre 1868. — In-8°.

Journal d'Éducation, par M. *Clouzet* aîné. 20e année, n° 3. BORDEAUX, 1868. — In-8°.

Annales de l'Académie de LA ROCHELLE. Sciences naturelles. N° 7, 1864-65. — In-8°.

Introduction à l'Art analytique, par François Viète. *Traduit par M.* F. Ritter. ROME, 1868. — In-4°.

Catalogue de la bibliothèque de feu M. Van der Hoeven. LEYDE, 1868. — In-8°.

Séance du 21 janvier 1869. — Une discussion s'engage sur les conditions imposées par le Ministre de l'Instruction publique pour le concours établi dans le but d'accorder un prix de mille francs au meilleur ouvrage paru dans le ressort académique, concernant l'histoire, l'archéologie, la science, mais avec cette restriction que le sujet traité doit intéresser les provinces du ressort. MM. BAUDRIMONT et ROYER regrettent que la restriction sus-mentionnée exclue certains travaux d'un intérêt général; avec elle on risque de voir couronner un travail spécial d'une importance moindre en réalité. La Société, adhérant à l'avis des deux membres précités, décide que, dans sa réponse à M. l'Inspecteur d'Académie, son Président exprimera le regret de cette restriction dans le programme, et émettra le vœu de la voir supprimée.

— M. JEANNEL fait ensuite une communication sur le chloroxyde ferrique. Il rappelle d'abord que ce corps a déjà été l'objet de ses études, et qu'il en a présenté à la Société quelques échantillons en 1868. Mais par suite du mode de préparation alors employé, le produit n'avait pas de stabilité, malgré des lavages réitérés à l'eau distillée; sous l'action de l'ammoniaque dont on ne pouvait le débarrasser absolument, et si faible qu'en fût la proportion, il éprouvait insensiblement une modification moléculaire qui le rendait insoluble dans l'eau et dans les acides faibles. M. Jeannel tenta alors un autre mode de préparation, qui consiste à traiter le produit obtenu avec l'ammoniaque qu'il contient par de l'acide chlorhydrique très étendu (un ou deux millièmes). L'ammoniaque est alors entraînée, mais le nouveau produit retient en sa place une certaine quantité d'acide hydrochlorique. L'honorable membre montre à la Société des produits obtenus depuis quatre mois et demi par son nouveau procédé,

lesquels n'ont encore éprouvé aucune altération. Voici les conclusions tirées de ces faits par l'auteur du travail :

1° L'hydrate ferrique retient l'ammoniaque, malgré les lavages indéfinis à l'eau distillée.

2° Il enlève l'acide sulfurique aux sulfates solubles.

3° Le contact de l'acide sulfurique libre ou des sulfates solubles, même en très faibles proportions, lui fait éprouver immédiatement une transformation moléculaire d'où résulte son insolubilité dans l'eau et dans les acides faibles.

4° Le contact de l'ammoniaque produit, au bout de quelques jours, une transformation analogue. C'est ce qui explique pourquoi l'hydrate ferrique humide, préparé comme antidote de l'acide arsénieux, ne peut pas être conservé, même sous l'eau. Mais l'hydrate privé d'ammoniaque par le lavage à l'eau acidulée d'acide chlorhydrique n'est pas propre à servir d'antidote à l'acide arsénieux, car il est soluble dans cet acide.

5° Le contact du chlorhydrate d'ammoniaque et du chlorure ferreux produit à la longue la même transformation que l'ammoniaque.

6° Pour obtenir de l'hydrate ferrique qui conserve indéfiniment la propriété de se dissoudre dans les acides faibles, il faut, après l'avoir précipité par l'ammoniaque pure, le laver d'abord à l'eau distillée, pour entraîner les sels ammoniacaux, puis à l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, pour saturer et entraîner l'ammoniaque. Alors il retient de l'acide chlorhydrique; il est stable, il est soluble dans l'eau et dans les acides très étendus.

7° L'hydrate ferrique, précipité par l'ammoniaque en excès du chlorure et de l'azotate ferrique privés d'acide sulfurique ou du sulfate, et lavé à l'eau distillée, ne peut être desséché, même à l'air libre à la température ordinaire, sans devenir insoluble. L'hydrate ferrique, précipité dans les mêmes conditions, lavé à l'eau distillée, puis à l'eau acidulée par un millième d'acide chlorhydrique, peut être presque entièrement desséché à la température ordinaire, et même au bain-marie, sans perdre sa solubilité dans les acides.

8° Le perchlorure de fer neutre officinal à 26° de Baumé peut être préparé directement au moyen de l'hydrate ferrique purifié selon le procédé ci-dessus, et de l'acide chlorhydrique pur.

9° L'hydrate ferrique purifié selon le procédé ci-dessus est soluble dans l'eau distillée, en raison de l'acide chlorhydrique qu'il retient. Il est soluble *a fortiori* dans l'eau acidulée par un ou deux millièmes d'acide chlorhydrique, et il donne du chloroxyde ferrique.

10° Le chloroxyde ferrique est très soluble dans l'eau; il es

d'autant plus stable et d'autant plus coloré qu'il est plus basique; plus il est basique, moins il offre de saveur atramentaire.

11° L'hydrate ferrique ammoniacal peut être purifié par l'eau acidulée d'acide azotique. Il est soluble dans l'acide azotique étendu, et fournit des sous-azotates indéfinis analogues aux chloroxydes ferriques.

12° L'acide acétique se comporte de même.

13° L'hydrate ferrique purifié peut servir à préparer un grand nombre de sels, notamment le citrate, le tartrate, le lactate ferrique; mais leurs acides ne donnent pas de composés analogues au chloroxyde ferrique; ils fournissent des sels définis ou des sous-sels insolubles.

14° Toutes les recherches de l'auteur confirment les observations des chimistes qui ont reconnu l'allotropie du sesquioxyde de fer (Péan de Saint-Gille), soit la variété rougeâtre, facilement soluble dans les acides en donnant des solutions très colorées en rouge grenat; soit la variété jaune d'ocre, insoluble, si ce n'est dans les acides concentrés, en donnant alors des solutions jaunes ou incolores.

15° Il est évident que c'est la variété rouge qui entre dans la composition du sang des mammifères. La singulière propriété que possède cet oxyde d'entrer en combinaison avec des corps contenus en très petites proportions dans les solutions (alcalis acides ou sels), semble le rendre éminemment propre à servir à des échanges chimiques.

16° Cette variété rouge entre facilement en combinaison avec certains acides organiques (acides acétique, lactique, citrique, etc.), et avec l'acide phosphorique, donnant des composés rouges très colorés.

17° Le chloroxyde ferrique donne avec l'acide arsénieux un composé soluble non précipitable par l'ammoniaque.

18° Jusqu'à présent, le perchlorure de fer et le sulfate ferrique ont été employés comme astringents coagulants avec un très grand succès; mais on leur a reproché leur causticité et leur saveur atramentaire insupportable. Il est à croire que le chloroxyde ferrique, qui offre toute l'astringence des deux substances ci-dessus, moins la causticité et la saveur atramentaire, pourra rendre des services à la thérapeutique comme coagulant et comme astringent, soit en qualité de topique, soit en qualité de médicament facile à administrer à l'intérieur.

19° Le chloroxyde ferrique rendra peut-être quelques services à l'industrie, offrant le sesquioxyde de fer en dissolution dans un état

de mobilité telle qu'il s'attache aux tissus sans qu'il soit nécessaire de les mordancer.

— M. Baudrimont fait remarquer que le fait de la solubilité de l'hydrate ferrique dans les acides faibles était déjà connu. Puis, sur la demande d'un membre de la Société relative à l'emploi de l'hydrate ferrique dans les cas d'empoisonnement par l'acide arsénieux, il signale une expérience qu'il fit autrefois en pareille circonstance, où il était nécessaire d'avoir rapidement du contre-poison. M. Baudrimont fit agir sur du sulfate de fer du commerce de la potasse caustique; il obtint un précipité mélangé d'hydrate de peroxyde de fer et de sulfate de potasse; et cette espèce de bouillie, convenablement lavée et administrée au patient, produisit d'excellents effets.

— M. Micé continue la lecture de sa revue des travaux sur la Chimie organique en 1868; il commence la nomenclature de ceux du second semestre de l'année.

— Publications reçues :

Monatsbericht.... Compte rendu mensuel de l'Académie Royale de Prusse. Berlin, novembre 1868. — In-8°.

Société Impériale des Sciences, de l'Agriculture et des Arts de Lille. Séance publique du 27 décembre 1868. — In-8°.

Annali.... Annales des Universités Toscanes. Tome X. Pise, 1868. — In-4°.

Bullettino.... Bulletin de Bibliographie et d'Histoire des Sciences mathématiques et physiques. Par *B. Boncompagni*. Rome, septembre 1868. — In-4°.

Revue agricole, industrielle, littéraire et artistique. Valenciennes, novembre 1868. — In-8°.

S. Jourdain : Recherches sur le système lymphatique du Congre. Paris, 1864. — In-4°.

Catalogue des travaux de M. N. G. Poudra, *officier supérieur d'État-major en retraite*. Rome, 1868. — In-4°.

Séance du 4 février 1869. — Publications reçues :

Berichte.... Comptes rendus de la Société d'Histoire naturelle d'Augsbourg. Nos 16 à 19, 1863-67. — In-8°.

Monatsbericht.... Compte rendu mensuel de l'Académie Royale des Sciences de Prusse. Berlin, décembre 1868. — In-8°.

Comptes rendus des séances de l'Académie Impériale de Bordeaux. 1868-69, n° 3. — In-8°.

Journal de Médecine de Bordeaux. Octobre-décembre 1868, janvier 1869. — In-8°.

L'Union médicale de la Gironde. BORDEAUX. Janvier 1869. — In-8°.

Journal d'Éducation, par M. *Clouzet* aîné. BORDEAUX. 20e année, n° 4. — In-8°.

Bulletin de la Société d'Histoire naturelle de COLMAR. 8e et 9e année, 1868. — In-8°.

Oversigt.... Bulletin de la Société Royale des Sciences de Danemark. COPENHAGUE. Année 1865, n° 5; année 1867, n° 4. — In-8°.

Bulletin mensuel de la Société Chimique de PARIS. Nouvelle série, t. IX et X, 1868. — In-8°.

Atti.... Actes de l'Institut Royal Vénitien. VENISE. T. XIV, 3e série, 1re livr., 1868. — In-8°.

Sitzungsberichte.... Comptes rendus des séances de l'Académie Impériale des Sciences de VIENNE. 2e Section, t. LV; t. LVI, nos 1-2, 1867. — In-8°.

A. FORTI : *Intorno....* Sur la vie et les écrits de Wolfgang et de Jean Bolyai, mathématiciens hongrois. ROME, 1868. — In-4°.

Séance du 11 février 1869. — M. le Dr GYOUX est élu membre titulaire de la Société.

— M. HOÜEL reprend et termine l'analyse du Mémoire de M. GRONAU, faisant l'historique de la théorie de la résistance de l'air aux corps en mouvement.

La résistance que l'air apporte au mouvement des projectiles dépend non seulement du déplacement de l'air, comme masse inerte, mais encore de l'adhérence du fluide avec le corps solide, de la viscosité de ce fluide, de sa cohésion et du frottement qu'il exerce sur le corps. Newton ne s'était pas occupé de ce genre d'influence; Coulomb fit voir qu'elle est proportionnelle à la vitesse du projectile, et que, pour de petites vitesses, c'est elle qui domine. Néanmoins la chose ne paraissait pas parfaitement démontrée, puisqu'en 1837, la Société Royale de Londres proposait comme sujet de prix d'établir, à l'aide d'expériences précises, que pour des mouvements lents le terme dépendant de la première puissance de la vitesse reste seul sensible.

L'auteur a repris, après Varignon, le calcul de la chute des corps dans l'hypothèse de la résistance proportionnelle à la première puissance de la vitesse; il l'a appliqué au pendule; mais il reste à vérifier si l'expérience est d'accord avec le calcul, et, dans le cas contraire, il faudrait introduire dans le calcul théorique des puissances plus élevées de la vitesse. M. Gronau rappelle des projets d'expériences de Brenner fondés sur cette hypothèse, et qui, comme il le fait voir, ne peuvent arriver à aucun résultat utile.

Newton avait déduit d'expériences multipliées que, toutes choses égales d'ailleurs, la résistance est proportionnelle à la densité du milieu. Faraday est arrivé aux mêmes conclusions. Newton ajoutait qu'elle est inversement proportionnelle à la densité du mobile; mais il ne tenait pas compte de l'élasticité de ce mobile, qui modifie évidemment les lois du choc. Il évaluait la valeur absolue de la résistance opposée au mobile au poids d'une colonne du fluide ambiant, ayant pour section la projection plane du mobile dans le sens du mouvement, et pour hauteur celle d'où il faudrait faire tomber un corps pour lui faire acquérir la vitesse actuelle du mobile. Cette hypothèse a été rejetée par Borda et par d'autres physiciens, s'appuyant tous sur leurs expériences particulières. Le même désaccord règne au sujet de la résistance qu'éprouve un plan qui ne se meut pas perpendiculairement à lui-même.

Newton admettait encore que la résistance opposée par le fluide au mobile devait être la même que celle que le fluide en mouvement éprouverait de la part du corps fixe, ce que les expériences de Prechtl contredisent complètement. Même contradiction au sujet de l'influence de la forme du mobile : Newton n'en attribuait qu'à la partie antérieure, et il a été démontré que l'arrière des navires en exerce une très grande par ce que l'on appelle le contre-choc.

Enfin, Newton et Borda croyaient que le maximum de résistance de l'eau était à sa surface, et l'espagnol don Antonio de Ulloa trouve, au contraire, qu'il a lieu à une certaine profondeur.

Le problème est donc loin d'être résolu, malgré les travaux des savants les plus distingués. Il semble même qu'il aille en se compliquant de plus en plus, parce que l'on découvre chaque jour de nouveaux éléments dont il faut tenir compte. Ainsi, l'on croit aujourd'hui que le mobile ne se meut pas seul, mais qu'il entraîne avec lui un certain nombre de molécules du fluide ambiant, qui éprouvent à leur tour une résistance que l'on ne peut laisser de côté. La déviation que fait éprouver au projectile la résistance de l'air est encore un nouvel élément à introduire dans cette recherche.

— A la suite de cette lecture, quelques membres font observer que le travail de M. Gronau ne signale pas tous les essais, toutes les expériences qui ont été tentées pour résoudre ce difficile problème. On est loin d'ailleurs de l'avoir abandonné, et l'adoption des projectiles rayés a donné à ces études une nouvelle impulsion. Il est vrai que le projectile se trouve alors animé d'un mouvement de rotation en sus de son mouvement de translation, ce qui amène encore une autre complication.

— M. Perez communique à la Société un travail sur la manière dont les araignées établissent leurs toiles.

En aucune circonstance une araignée ne peut émettre *directement* un fil destiné à lui permettre de voyager dans l'air; elle en produit toujours préalablement un autre dont le premier fait partie : un fil multiple, pour ainsi dire. Elle commence par se suspendre à un fil vertical, formé d'une manière toute spéciale. Le fil ordinaire de l'araignée est homogène, cohérent; l'air n'en peut dissocier les brins provenant des différentes filières, parce que l'araignée, en le formant, a maintenu ses filières rapprochées par leurs sommets, et, de plus, a fait passer le faisceau des fils réunis entre les crochets de l'une de ses pattes postérieures, pour les agréger. Mais lorsque l'animal veut produire un fil vertical destiné à l'établissement d'une toile, il se laisse tomber en écartant au contraire ses filières, de manière que le fil soit la simple réunion de filaments distincts sans agrégation, qui se séparent en fils très légers sous la plus simple agitation de l'air. Sous ce léger effort de traction, ces fils s'allongent en sortant de la filière, progressent dans la direction du courant d'air, et finissent par se fixer à quelque obstacle par leur extrémité libre.

Dès que le fil est arrêté, l'araignée se retourne pour le saisir, le tranche d'un coup de mandibule sans le lâcher, et, tirant sur lui de ses pattes antérieures, elle le pelotonne sous son thorax, marchant ainsi dans l'atmosphère vers le point d'arrêt. Dans sa marche, elle produit un fil ordinaire à filaments agrégés, qu'elle va fixer au point où s'était accroché le fil libre.

Mais si l'araignée ne peut se suspendre, elle se lève sur ses pattes fortement tendues, portant l'extrémité de son abdomen, où sont les filiaires, aussi haut que possible; elle s'efforce ainsi d'allonger un fil qu'elle a préalablement fixé au point de sustentation. Le courant d'air agit sur ce fil comme dans le cas précédent.

Enfin, quand une araignée d'assez petite taille est en train de voyager sur le pont qu'elle vient de jeter, et dont elle recueille la partie antérieure, il peut arriver qu'un courant d'air assez vif, agissant sur le fil provisoire, tire assez fortement sur le fil postérieur pour que celui-ci s'allonge en sortant de la filière sans que l'araignée fasse aucun mouvement. Elle paraît ainsi voler dans l'air avec une vitesse plus ou moins considérable. On n'a jusqu'ici donné de ce fait aucune explication satisfaisante : il se conçoit très bien d'après ce qui précède.

— M. Glotin demande si l'on n'a pas fait l'anatomie de l'orifice par lequel sortent les fils. M. Perez dit que cette étude a été faite et

que l'on a découvert que les fils étaient sécrétés par deux glandes donnant lieu à deux produits différents : la matière de certains fils est gluante, l'autre ne l'est pas. Les fils gluants servent à la construction des parties circulaires de la toile, les rayons sont faits avec les fils non gluants.

— Publications reçues :

Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences naturelles. T. X, n° 60. LAUSANNE, 1868. — In-8°.

Bulletin mensuel de la Société Chimique de PARIS. Janvier 1869. — In-8°.

Séance du 24 février 1869. — M. ALEXANDRE lit une Note de M. PRAT, relative à l'étude que celui-ci a faite sur l'or et ses sels, dans le but de réaliser le fluorure d'or, et d'isoler ensuite le fluor, en chauffant ce sel. L'étude qu'il a entreprise sur l'or, quoiqu'étant encore loin d'être terminée, a déjà été assez féconde en résultats. On peut les résumer ainsi :

1° Nouvelle méthode de réduction de l'or.

2° Nouveau procédé de préparation du proto-iodure d'or.

3° Découverte du per-iodure d'or.

4° Découverte des deux sulfates d'or, et par conséquent des oxysels de ce métal.

1° La méthode de réduction est fondée sur ce principe que, lorsque l'or se trouve dissous dans un liquide qui n'affecte pas les papiers réactifs, s'il rencontre de l'acide oxalique, sa réduction est instantanée à la température de l'ébullition. Pour arriver à ce résultat, M. Prat exploite le concours de deux principes connus, et se sert, d'une part, de la propriété que possèdent les bicarbonates de potasse de maintenir l'or en dissolution, et de précipiter presque tous les autres métaux proprement dits; et, d'autre part, de l'action réductrice instantanée, opérée par l'acide oxalique dans la dissolution bicarbonatée, avec le concours de la chaleur. L'acide oxalique agit par l'hydrogène de son eau. Le bicarbonate de potasse ne saurait être remplacé par les autres carbonates de la même base, lesquels laisseraient déposer à chaud de l'acide aurique ou de l'oxychlorure d'or, tandis que les bicarbonates alcalins ne forment pas de chlor-aurates; leur action est purement dissolvante.

La méthode de M. Prat présente, à ses yeux, les avantages suivants sur celles que l'on emploie ordinairement. Elle réduit, dans l'espace de quelques minutes, absolument tout l'or dissous. Le métal précipité est très cohérent; il se laisse facilement laver et recueillir. Il est pur, parce que la séparation de la plupart des métaux a eu

lieu par l'action des bicarbonates, et qu'il suffit alors de laver l'or recueilli à l'acide azotique, pour l'obtenir en peu d'instants chimiquement pur. M. Alexandre présente cent francs d'or ainsi réduit.

La méthode de M. Levol, recommandée comme étant la meilleure jusqu'ici, a, d'après M. Prat, l'inconvénient grave de laisser de l'or dans les liqueurs en quantité assez notable pour que l'on doive en tenir compte si l'on ne veut s'exposer à en subir la perte. Elle n'est donc pas applicable à la recherche ni à la détermination pondérale de l'or dans les minerais, les bijoux, etc. La méthode de M. Prat remplit ce désidératum.

2° Le nouveau procédé de préparation du proto-iodure d'or est fondé sur la substitution de l'acide iodhydrique à l'iodure de potassium employé par M. Gélis, qui donne un produit variable et presque toujours impur. Dans ce cas, l'hydrogène se comporte comme un véritable métal vis à vis du chlore.

3° Le per-iodure d'or s'obtient de deux manières : ou en dissolvant le proto-iodure dans l'acide iodhydrique saturé d'iode, ou en dissolvant l'acide aurique dans l'acide iodhydrique sans excès. Dans les deux cas, on évapore les liqueurs à une température ne dépassant pas 60°, et on obtient le per-iodure d'or cristallisé dans le système rhomboédrique régulier.

4° M. Prat appelle toute l'attention de la Société sur l'importance qu'il attribue à la découverte des deux sulfates d'or. Elle ouvre en effet une voie nouvelle pour la réalisation des oxysels d'or encore inconnus et dont la production paraissait impossible.

Le sesqui-sulfate d'or est d'un rouge rubis; il paraît cristallisé en tétraèdres; il est très hygrométrique, et sous l'action de la chaleur il semble plus fixe que les autres sels d'or.

Le proto-sulfate est brun, insoluble et décomposable à la lumière.

M. Prat espère produire tous les oxysels d'or par la double décomposition du sesqui-sulfate d'or et des sels métalliques. C'est ainsi qu'il obtient le fluorure d'or, et qu'il croit avoir réalisé un alun d'or; car le sesqui-sulfate d'or correspond, quant à sa composition, au sulfate d'alumine, conformément à la loi de Berzélius.

M. Prat se propose de publier un mémoire sur ces nouveaux faits, ainsi que sur la production des fluorures d'or; mais il a, en attendant, rédigé cette note dans le double but et de prendre date, et de montrer à la Société qu'il n'avait pas négligé d'employer les fonds généreusement mis par elle à sa disposition.

— M. Serré-Guino a voulu contrôler les expériences de M. Hittorf, desquelles ce physicien avait conclu que l'électricité ne pouvait pas

passer dans le vide. M. Serré a fait venir de Paris l'appareil de M. Hittorf, et il a répété son expérience en se mettant dans les mêmes conditions; elle a alors très bien réussi; l'électricité ne circulait pas d'une pointe de platine à l'autre dans l'espace absolument vide. Mais en modifiant le mode d'expérimentation, en fixant le crochet de l'un des fils de platine au conducteur d'une machine électrique ordinaire, et mettant le crochet de l'autre fil en communication avec le sol, il a obtenu de suite un phénomène électrique remarquable : le tube devient lumineux, la lumière est d'une teinte verdâtre due probablement à la présence des vapeurs de mercure provenant de la manière de faire le vide. Cette lumière provient de deux gaînes lumineuses entourant les deux fils de platine; ces gaînes prennent par moments un mouvement hélicoïdal. Malgré le rapprochement des deux fils, les deux gaînes laissent toujours entre elles un espace obscur.

L'électricité agissait donc aussi dans le vide, et si M. Hittorf n'a rien obtenu, c'est qu'il ne donnait pas une tension assez forte à l'électricité pour vaincre d'une part la résistance des fils de platine, et de l'autre pour remplacer les pertes qui ont lieu par les différentes lignes un peu multipliées du courant.

— M. Baudrimont fait observer que le transport de l'électricité d'une pointe à l'autre dans l'expérience faite par M. Serré, peut être le résultat du transport de particules métalliques, se détachant d'une pointe pour aller vers l'autre sous l'action de la chaleur; l'électricité ne ferait alors qu'accompagner ces particules. L'examen de cette lumière au spectroscope pourrait éclairer sur cette formation.

— M. Serré répond que s'il y avait un transport de particules, elles seraient lumineuses; il y aurait comme des étincelles entre les deux pointes, tandis qu'au contraire cet intervalle reste obscur.

— Publications reçues :

Bulletin de la Société de Climatologie algérienne. 1re année, nos 4, 5, 6. Alger, 1864. — In-8°.

Comptes rendus des séances de l'Académie de Bordeaux. 1868-69, n° 4. — In-8°.

Journal de Médecine de Bordeaux. Février 1869. — In-8°.

Norsk... Annales météorologiques de la Norvége pour 1867. Publié par l'Institut météorologique de Norvége. Christiania. — In-4°, obl.

Bidrag... Contribution à la connaissance de la faune du fiord de Christiania. Par *Mich. Sars.* Christiania, 1868. — In-8°.

M. Sars. *Mémoires pour servir à la connaissance des Crinoïdes vivants.* Christiania, 1868. — In-4°.

Bulletin de la Société impériale des naturalistes de Moscou. Année 1867, nos I, III, IV; année 1868, no I. — In-8o.

Il Nuovo Cimento. 2e série, t. I. Janvier, 1869. Pise. — In-8o.

Atti... Actes de l'Académie royale des Sciences de Turin. T. III, 1867. — Gr. in-8o.

Revue agricole, industrielle, littéraire et artistique. Valenciennes, 1868, no 12. — In-8o.

Sitzungsberichte... Comptes rendus des séances de l'Académie impériale des Sciences de Vienne. Année 1868, cahiers I-III. — Gr. in-8o.

Patent Office... Rapport du Bureau des Brevets d'invention des États-Unis. Années 1865 et 1866. Washington. — 6 vol. in-8o.

War Department... Département de la guerre. Bureau de Chirurgie. Circulaire no 7. Rapport sur les amputations à l'articulation fémorale dans la chirurgie militaire. Washington. 1867. — In-8o.

Séance du 11 mars 1869. — M. Lespiault expose à la Société une théorie des mouvements tautochrones d'un point matériel. Il donne la relation qui existe entre la courbe suivie par ce point et les forces tangentielles à cette courbe à chaque instant du mouvement. Le travail de M. Lespiault sera inséré dans les Mémoires de la Société.

— M. Baudrimont signale à la Société un phénomène remarquable, qui forme la base d'un travail qu'il n'a pas encore tout à fait terminé. En étudiant la végétation sous l'influence des différentes couleurs de la lumière décomposée, M. Baudrimont s'aperçut que les terres exposées aux rayons verts et violets avaient besoin d'un arrosage beaucoup moins fréquent que celles qui étaient soumises à l'action exclusive des rayons jaunes et rouges. L'évaporation de l'eau était donc beaucoup plus grande dans le second cas que dans le premier. Des expériences directes furent alors entreprises pour vérifier et étudier ce phénomène qui s'est produit pendant trois années avec une constance qui ne permet pas de le mettre en doute. C'est surtout sous l'iufluence des rayons jaunes que l'évaporation atteint son maximum d'activité. La question reviendra devant la Société lorsque M. Baudrimont aura terminé la rédaction de son travail, et elle pourra alors être discutée avec toute l'importance qu'elle mérite et en pleine connaissance de cause.

— M. Prat adresse à la Société une note sur le sélénium. Ce métalloïde a été trouvé en grande quantité dans certaines terres desquelles on a pu l'extraire assez facilement. Le procédé d'extraction de M. Prat pourrait même devenir industriel et fournir le

sélénium à très bon marché. Ce métalloïde existe aussi dans les crucifères et particulièrement dans la moutarde, mélangé avec le soufre : c'est à lui que serait due l'odeur alliacée de certaines de ces plantes. M. Prat pense que leur réussite dans la guérison du scorbut tient à la présence du sélénium; l'isolement facile de celui-ci permettrait de l'employer directement dans le traitement de cette maladie.

— MM. Baudrimont, Azam et Vergely font remarquer que cette dernière conclusion de M. Prat n'est qu'une hypothèse qui aurait besoin de vérification. M. Vergely dit que dans le scorbut les crucifères agissent surtout par les sels de potasse qu'elles renferment, et M. Azam ajoute que les crucifères ne sont pas d'ailleurs considérées comme un spécifique contre cette maladie. Le travail de M. Prat sera inséré dans les Mémoires de la Société.

— Publications reçues :

Actes de la Société Linnéenne de Bordeaux. T. XXVI (3e série, t. VI), 2e partie, 1868. — Gr. in-8°.

L'Union médicale de la Gironde. Bordeaux, 1869, n° 2. — In-8°.

Journal d'Éducation, par M. Clouzet aîné. 20e année, mars 1869. Bordeaux. — In-8°.

Comptes rendus des séances et Mémoires de la Société de Biologie. 2e série, t. I-V; 3e série, t. I-V; 4e série, t. I-III. Paris, 1855-66. — 13 vol. gr. in-8°.

Il Nuovo Cimento. 1re série, t. XXVIII, oct.-déc. 1868.—2 fasc. in-8°.

Bullettino... Bulletin de Bibliographie et d'Histoire des Sciences mathématiques et physiques, publié par *B. Boncompagni.* T. I, n° 10. Rome, 1868. — In-4°.

Mémoires de l'Académie impériale des Sciences, Inscriptions et Belles-Lettres de Toulouse. T. 1-6, 6e série. 1863-68. — In-8°.

Atti .. Actes de l'Institut royal Vénitien. T. XIV, 3e série, liv. 2 et 3. Venise, 1868-69. — In-8°.

Séance du 18 mars 1869. — M. Lacroix est élu membre de la Société.

— M. Linder communique un Mémoire sur l'action des freins dans l'arrêt d'un train du chemin de fer. M. Linder a cherché et est parvenu à établir les relations mathématiques qui existent entre les différents termes de ce problème si complexe, en complétant son travail par la détermination expérimentale d'un certain nombre de coefficients qui entrent dans les formules données par lui. Il a pu ainsi calculer pour les différents cas la durée de l'arrêt depuis le moment où les freins commencent à agir, et par suite la distance

que le train parcourt encore à partir de ce même moment : les résultats de la théorie se sont toujours trouvés d'accord avec ceux de la pratique. Inversement il a déterminé le nombre de freins dont il faut munir chaque train suivant la rapidité de sa marche et les pentes du parcours. Les freins actuels disposés suivant le levier à genou de Prony, arrivent presque instantanément à leur entier effet, et moyennement entre le coup de sifflet du mécanicien et la mise en action du frein, il ne s'écoule pas plus de quatre à cinq secondes. M. Linder explique aussi l'usage de la contre-vapeur qui s'applique généralement aujourd'hui aux locomotives en remplacement des freins.

Le travail de M. Linder sera inséré dans les Mémoires de la Société.

— Publications reçues :

Il Nuovo Cimento. T. I, 2e série, n° 2. Pise, 1869. — In-8°.

A. Genocchi : *Di una formola*... Sur une formule de Leibniz, et sur une Lettre de Lagrange au comte Fagnano. Turin, 1869. — Gr. in-8°.

A. Loquin : *Notions élémentaires d'Harmonie moderne*. Bordeaux, 1862. — Gr. in-8°. — *Examen de la méthode d'enseignement musical de* Pierre Galin. Bordeaux, 1864. — In-8°. — *Essai philosophique sur la Tonalité moderne*. Bordeaux, 1864-69. — 5 fasc. in-8°.

Séance du 8 avril 1869. — M. Loquin est élu membre de la Société.

— M. Houel donne lecture à la Société du commencement d'un discours prononcé à la séance solennelle de l'Université de Kazan, en novembre 1868, par M. le professeur *Ianichefsky*, contenant l'éloge historique de Nicolas Ivanovitch Lobatchefsky, illustre professeur à cette université. C'est à M. Potocki, membre de la Société, que l'on doit la traduction de ce discours, destinée à être insérée dans le Bulletin de M. le prince Boncompagni.

— M. Prat continue ses communications à la Société sur ses travaux relatifs à l'or et au fluor.

Lorsque l'on chauffe vers 250° un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique monohydraté, en présence de l'or et de certains bioxydes tels que ceux de barium, de manganèse, de plomb, on remarque que l'or est transformé; il est oxydé. Comme il y a quelques difficultés à extraire le sulfate d'or qui prend ainsi naissance, on n'indique ces faits que parce qu'ils ont servi de moyens préliminaires pour arriver à oxyder l'or directement d'une manière plus nette. Voici comment :

On sait avec quelle facilité l'acide iodique se combine avec divers oxacides. Si on chauffe l'or métallique avec la combinaison d'acide sulfurique et d'acide iodique qui a pour formule $3(SO^3.HO)+IO^5.HO$, jusqu'à ce que le tout prenne une couleur orange foncé, ce qui a lieu vers 300°, l'or s'oxyde entièrement. On s'en rend compte en dissolvant la masse dans l'acide azotique monohydraté.

Cette dissolution, étant étendue d'eau et chauffée, abandonne un abondant précipité brun-pourpré, qui est le proto-sulfate d'or, en tout semblable à celui que M. Prat a obtenu par la décomposition du per-sulfate préparé par des moyens essentiellement différents. L'acide iodique plus ou moins modifié se retrouve dans la liqueur, uni à l'acide azotique qui s'est substitué à l'acide sulfurique.

La combinaison d'acide azotique et d'acide iodique n'exerce pas d'action sur l'or dans les mêmes circonstances. M. Prat doit examiner s'il en est de même de la combinaison des acides phosphorique et iodique.

De l'ensemble de ses expériences sur l'or, il résulte pour M. Prat l'existence d'un oxyde d'or salifiable, très différent du protoxyde ainsi que de l'acide aurique. Il étudie en ce moment un oxyde d'or qui peut être facilement préparé, et qui lui paraît être celui dont il vient de parler.

L'auteur du Mémoire arrive ensuite à l'isolement du fluor. Si on chauffe du chlorate de baryte avec un excès d'oxy-fluorure de barium, une incandescence bien marquée se manifeste, et du fluor se dégage en assez grande abondance pour pouvoir vérifier ses propriétés capitales. Ce procédé est commode, expéditif, et le gaz obtenu est assez pur pour contenter les chimistes raisonnables.

Le déplacement du fluor par l'oxygène naissant est un fait auquel M. Prat croit depuis longtemps; il doit ajouter cependant que l'état de l'oxygène lui paraît influer considérablement sur son activité isolante. En effet, et comme il a déjà été annoncé, l'oxygène du chlorate de potasse n'exerce pas d'action sur les fluorures; c'est celui du per-chlorate qui agit seulement. Voulant se renseigner sur la question de savoir si l'action de l'oxygène sur les fluorures dépend de la température ou de la nature de l'oxygène, M. Prat a fait des expériences avec le chlorate de baryte qui ne se transforme pas en per-chlorate par l'action de la chaleur. Il ajoute que la raison qui lui a fait préférer l'oxy-fluorure de barium à l'oxy-fluorure de plomb est que le barium fixe mieux l'oxygène que le plomb, et que des deux bioxydes, celui de barium est le plus stable sous l'influence de la chaleur.

De ces expériences il résulte que le mélange fluorifère proposé aujourd'hui exige bien moins de chaleur pour donner du fluor que le mélange de per-chlorate et d'oxy-fluorure de plomb. Ce n'est donc pas la température qui influe sur la quantité de fluor isolée, mais bien l'état de l'oxygène, sans compter l'affinité de la baryte pour ce dernier corps.

Ce procédé paraît digne d'être signalé à la Société, parce qu'il permet de constater, balance en main, que tout le chlore du chlorate reste fixé sur le baryum, et qu'il s'est formé du bioxyde de baryum, ce dont on peut se rendre facilement compte.

Néanmoins, afin de prévenir toutes sortes d'objections, M. Prat déclare toujours préférer le procédé du fluorure d'or chauffé, fluorure obtenu sans l'intervention d'aucun composé chloré et préparé en faisant agir le sulfate d'or sur l'oxy-fluorure de baryum. Il espère communiquer bientôt à la Société des faits détaillés sur cet important sujet.

— M. Sansas entretient la Société des résultats produits par les fouilles exécutées dans la ville de Bordeaux, en 1868, pour différents travaux publics. Il croit à l'existence d'une ville romaine antérieure à la ville gallo-romaine si bien décrite par Ausone, ville détruite par une catastrophe dont il n'est pas resté de trace. Ces considérations se reproduiront quand la Commission nommée par la Société pour rendre compte de ces fouilles fera son rapport.

— M. Lespiault signale à l'attention de la Société la communication faite aux réunions de la Sorbonne par M. Jourdan, concernant une mine d'ivoire fossile au milieu de laquelle on a trouvé un crâne humain assez bien conservé, présentant le type de la race mongole. M. Sansas croit qu'il ne serait pas impossible de faire des découvertes analogues sur certains points du département.

— Publications reçues :

Monatsbericht..... Compte rendu mensuel de l'Académie des Sciences de Berlin. Janvier 1869. — In-8°.

Actes de l'Académie impériale des Sciences, Belles-Lettres et Arts de Bordeaux. Année 1868, 1er et 2e trimestres. — In-8°.

Compte rendu des séances de l'Académie de Bordeaux. 1869, n° 5. — In-8°.

Journal de Médecine de Bordeaux. Mars 1869. — In-8°.

L'Union médicale de la Gironde. Bordeaux. Mars 1869. — In-8°.

Journal d'Éducation, par M. Clouzet aîné. 20e année, avril 1869. Bordeaux. — In-8°.

Bulletins de l'Académie royale des Sciences, des Lettres et des Beaux-

Arts de Belgique. 2e série, t. XXV et XXVI. BRUXELLES, 1869. — In-8°.

Annuaire de l'Académie royale de Belgique. 35e année. BRUXELLES, 1869. — In-12.

Annales météorologiques de l'Observatoire royal de Bruxelles, publiées par A. Quetelet. 1re et 2e années, 1867-1868. BRUXELLES. — In-4°.

Bullettino... Bulletin de Bibliographie et d'Histoire des Sciences mathématiques et physiques. Par *B. Boncompagni.* Novembre 1868. ROME. — In-4°.

Société des Amis des Sciences naturelles de ROUEN. 3e année, 1867. — In-8°.

Atti... Actes de l'Institut royal Vénitien. T. XIV, 3e série, 4e livr. 1869. VENISE. — In-8°.

CHR. BOECK : *Bemærkninger...* Remarques concernant les Graptolithes. CHRISTIANIA, 1851. — In-4°.

AR. MARRE : *Manière de compter des Anciens sur les doigts des mains, d'après un petit poème inédit arabe, etc.* ROME, 1868. — In-4°.

Séance du 22 avril 1869. — M. ALEXANDRE lit une note de M. PRAT qui est la continuation de ses travaux sur l'or et le fluor.

« Dans le cours de mes expériences multipliées sur l'or, écrit M. Prat, j'ai été conduit à reconnaître que l'or se comporte absolument comme tel ou tel métal suivant telle ou telle circonstance, et que les composés auxquels l'or peut donner lieu réclament des recherches sérieuses dont les résultats ne peuvent manquer d'être fort intéressants, comme cela a toujours lieu du reste lorsqu'on opère sur des corps qui sont ou fortement électro-positifs ou fortement électro-négatifs; car c'est dans les corps de ces deux genres que s'accomplissent les grandes actions chimiques d'une façon nette et précise.

L'eau régale en agissant sur l'or ne transforme pas toujours ce métal en perchlorure.

Ainsi, quand l'or est en excès par rapport à l'eau régale, il y a toujours formation d'une quantité notable de proto-chlorure d'or, lequel est susceptible de s'unir au perchlorure pour former un chlorure intermédiaire : $Au^2Cl^3 + Au^2Cl = 2(Au^2Cl^2)$.

C'est ce que l'on peut encore vérifier en chauffant du perchlorure d'or soit avec de l'or divisé, soit avec son proto-chlorure, ainsi que l'expriment les équations suivantes : $2(Au^2Cl^3) + Au^2 = 3(Au^2Cl^2)$ pour l'or; de même pour son proto-chlorure : $Au^2Cl^3 + Au^2Cl = 2(Au^2Cl^2)$.

Une eau régale formée par les deux acides préalablement étendus

de leur volume d'eau a la propriété de rester *toujours incolore* et sent à peine le chlore; ce qui conduit à penser que si l'acide chlorazotique s'est réellement formé, il ne peut se manifester dans ce milieu, au moins physiquement, car le liquide dissout très bien l'or à l'aide d'une légère chaleur. J'emploierai désormais exclusivement cette sorte d'eau régale pour transformer l'or, parce qu'elle n'a pas l'inconvénient d'émettre des vapeurs gênantes et nuisibles pour l'opérateur. Il va sans dire que l'on n'obtiendrait pas cette sorte d'eau régale avec l'eau régale ordinaire étendue de deux fois son volume d'eau.

Cette sorte d'eau régale est éminemment propre à transformer l'or en un mélange de proto-chlorure et de perchlorure, à froid comme à chaud, si elle n'est pas en excès.

En combinant, avec le concours de la chaleur, un mélange de proto et de perchlorure d'or et traitant le tout par une dissolution de bicarbonate de potasse en excès, on peut très facilement préparer l'oxyde d'or intermédiaire dont l'existence est depuis longtemps soupçonnée. Voici comment on opère :

On filtre la liqueur; si elle ne renfermait que du perchlorure d'or elle serait colorée en *jaune clair,* tandis que si elle contient du proto-chlorure, elle est colorée en jaune-orange d'autant plus foncé que la proportion de ce dernier sel est plus grande.

En soumettant ensuite cette liqueur à l'action de la chaleur, on remarque qu'elle se trouble à 55° et abandonne un hydrate vert-olive clair, qui, desséché et soigneusement lavé, contient :

Or	92	100
Oxygène	8	

En continuant à chauffer la liqueur, on obtient de 60° à 95°, un autre hydrate vert-olive très foncé qui contient 7,74 p. °/₀ d'oxygène.

Enfin la liqueur ne renferme plus alors que du chlor-aurate de potasse dont on peut retirer intégralement l'or à la minute, en appliquant ma méthode de réduction.

Voici quelles sont les propriétés de l'oxyde d'or intermédiaire :

L'analyse des deux hydrates ci-dessus conduit à la formule, pour les deux : Au^2O^2,HO.

L'oxyde d'or intermédiaire est d'un vert foncé à l'état d'hydrate; il perd spontanément son équivalent d'eau à l'air, et se réduit en masses dures à cassure conchoïde dont la poudre est d'un jaune verdâtre sale. La lumière est sans action sur lui. Chauffé à 250° environ, il se réduit en oxygène et en or métallique. Cet oxyde se

dissout à chaud tant dans les hydracides que dans les oxacides puissants. Les oxysels qu'il forme sont seuls décomposés par l'eau.

Le chlorure est cristallisé en prismes droits à quatre pans; il n'est *pas hygroscopique*. Le sulfate peut cristalliser en prismes à quatre pans à *sommets dièdres*.

Ces caractères suffisent pour distinguer l'oxyde en question de l'acide aurique.

L'acide fluorhydrique étendu se combine avec l'oxyde intermédiaire sans le dissoudre. Le composé produit abandonne du *fluor pur* quand on le chauffe. La vapeur d'acide fluorhydrique concentrée peut dissoudre cet oxyde.

J'arrive au bi-oxyde d'or.

Ce nouvel oxyde se présente à l'état d'hydrate sous la forme d'une pâte d'un beau jaune-orange.

Déshydraté, on pourrait le confondre avec de l'ocre jaune. Ce corps est inaltérable à la lumière, caractère qui le distingue directement de l'acide aurique. Chauffé, vers 200° il dégage de l'oxygène en lançant une foule *d'étincelles douées du plus vif éclat.* Puis, la température s'élevant, il abandonne tout son oxygène et laisse un résidu d'or métallique.

Deux analyses établissent que ce corps est formé par 14 ou 15 p. 100 d'oxygène : il est donc plus riche en oxygène que l'acide aurique, d'où la formule AuO^2, que je suis autorisé à lui assigner.

On peut obtenir le bi-oxyde d'or, soit en oxydant le perchlorure d'or par l'acide azotique, soit en mélangeant de l'acide azotique à l'eau régale servant à dissoudre l'or. Cela fait, on traite les liqueurs de la même manière que pour préparer l'oxyde d'or intermédiaire, et, à 55°, au lieu d'obtenir l'oxyde olive, on verra se précipiter le bi-oxyde jaune-orange. La précipitation n'est complète qu'à 95°; il reste toujours dans la liqueur un chloraurate alcalin.»

— M. Valat signale à la Société un phénomène physique assez remarquable, qu'il ne veut pas garantir. Un constructeur de dynamomètres emploie pour ces instruments des tubes de verre d'une épaisseur moyenne; pour les couper avec netteté, il les coupe extérieurement à la manière ordinaire avec un diamant, puis intérieurement aussi avec un diamant fixé à une tige en cuivre. Or, il est arrivé quelquefois que ses ouvriers ont par mégarde oublié dans le tube la tige de cuivre qui y passait la nuit; alors, et invariablement, on retrouvait le matin le tube cassé en plusieurs morceaux, les brisures ayant lieu dans des sens différents et quelconques. M. Valat ignore complètement quelle explication peut être fournie sur ce fait anormal.

— M. Baudrimont avait remarqué ce même fait, mais sans lui donner non plus aucune explication. Le phénomène semble dépendre de la nature du métal : ainsi le platine reste sans effet, témoins les tubes de Geisler, et le cuivre au contraire a une grande action; ce serait une chose à étudier.

— M. Houel continue la lecture du travail de M. Ianichefsky, sur l'Université de Kazan et sur Nicolas Lobatchefsky.

— Publications reçues :

Bulletin de la Société algérienne de Climatologie. 5e année, nos 4-5-6. Alger, 1868. — In-8o.

Actes de l'Académie impériale des Sciences, Belles-Lettres et Arts de Bordeaux. Années 1839, 1841 (3e et 4e trim.), 1842 (1er trim.), 1843 (2e et 3e trim.), 1844, 1845, 1846, 1848 (4e trim.), 1849 (2e, 3e et 4e trim.), 1850 (1er et 2e trim.), 1852 (3e et 4e trim.), 1853 (2e, 3e et 4e trim.). — In-8o.

Verhandlungen... Actes de la Société des Naturalistes de Brünn. T. VI, 1867. — In-8o.

Verhandlungen... Actes de la Société d'Histoire naturelle et de Médecine de Heidelberg. T. V, no 1, 1869. — In-8o.

Nouvelles Annales de Mathématiques, journal des candidats aux Écoles Polytechnique et Normale. Par MM. Gerono et Bourget. 2e série, t. VIII, janvier-mars 1869. Paris. — In-8o.

Bulletin de l'Académie impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg. T. XIII, nos 1-2-3. 1868. — In-4o.

Il Nuovo Cimento. 2e série, t. I. Mars 1859. Pise. — In-8o.

Revue agricole, industrielle, littéraire et artistique. Janvier 1869. Valenciennes. — In-8o.

Séance du 13 mai 1869. — M. Alexandre lit, au nom de M. Prat, la note suivante destinée à faire suite à ses communications précédentes sur l'or et le fluor :

« Qu'il me soit permis de faire précéder cette nouvelle communication de quelques courtes explications qui me paraissent nécessaires à l'intelligence du sujet dont je vais avoir l'honneur d'entretenir la Société.

Si l'on voulait se donner la peine de parcourir mon Mémoire sur le fluor, publié en 1861, on verrait très bien à quel point j'étais éloigné d'accepter cette idée généralement admise depuis les expériences de Davy : « que le fluor soustrait le silicium du verre et met l'oxygène à nu. »

Je démontre dans le même travail combien l'on serait embarrassé pour trouver une raison véritablement chimique, capable d'ex-

pliquer une pareille assertion. En effet, soient en présence : $Fl^3 + SiO^3MO$, on aurait $SiFl^3 + O^3 + MO$.

Aujourd'hui, plus que jamais, je peux soutenir qu'il n'y a pas d'action. C'est pourquoi il me semble pouvoir dire que l'interprétation de l'attaque du verre doit à l'imagination tout ce que, pour être rationnelle, elle devrait recevoir exclusivement de la logique chimique, sinon de l'expérience.

D'après les faits constants, on comprend sans effort la décomposition mutuelle qui peut s'opérer entre deux corps binaires de nature différente, en tant que les affinités peuvent s'équilibrer. Ainsi, par exemple, $3(FlH) + SiO^3$ produiront toujours $3(HO) + SiFl^3$, parce qu'ici l'équilibre s'établit par action double. On comprend encore que les corps doués d'énergie électro-négative puissent se substituer aux corps moins électro-négatifs.

Mais on ne saurait raisonnablement admettre, après réflexion, que l'affinité du fluor puisse s'exercer d'une manière plus manifeste sur un métalloïde oxydé que sur un métal oxydé, c'est-à-dire sur le silicium du verre plutôt que sur le calcium du verre; et cela, notons-le bien, s'accomplirait à la température ordinaire.

S'il en était ainsi, le fluorure de silicium ne céderait pas le fluor au potassium, et l'on n'aurait peut-être pas encore isolé le silicium. De même que la silice chauffée avec les fluorures fixes produirait du fluorure de silicium, tandis qu'il ne s'en produit pas, quelle que soit la température.

Je ne prétends pas vider une telle question en si peu de mots, et pour le besoin présent je n'ajouterai qu'un autre exemple dont on peut tirer la même conséquence affirmative en procédant par analogie.

Le chlore, moins énergique que le fluor, décompose ou transforme, selon les circonstances, les oxydes de la première section principalement. Sa tendance est toujours de se substituer à l'oxygène uni au métal.

Eh bien ! le chlore, par son action propre, ne peut en aucune circonstance décomposer la silice. Il faut l'intervention du charbon ou d'un réducteur analogue pour que cette décomposition s'effectue; il faut une action double.

L'oxygène et le fluor représentent les deux types, diamétralement opposés, de la puissance électro-négative. C'est en se fondant sur ce principe que l'on peut concevoir qu'il est impossible au fluor, par le fait de cette prétendue affinité pour le silicium, d'éliminer l'oxygène d'un corps aussi fortement constitué que le verre.

Du reste, après l'action destructive du fluor sur le verre, si elle

pouvait avoir lieu, on n'obtiendrait pas du fluorure de silicium gazeux parce que ce gaz serait retenu en combinaison avec l'oxyde ou les oxydes du verre mis à nu. De telle sorte qu'un flacon rempli de fluor étant donné, le fluor disparaîtrait entièrement, et l'on pourrait dire *que le verre absorbe le fluor.*»

La Société jugera, je l'espère, que ce n'est pas sans raison que je viens d'entrer dans les considérations qui précèdent, dès qu'elle saura que l'objet de cette nouvelle note est de prouver expérimentalement que l'oxygène, loin d'être éliminé de la silice par le fluor, opère justement le phénomène inverse, c'est à dire *que c'est l'oxygène qui peut décomposer le fluorure de silicium en s'emparant de ce dernier et mettant le fluor en liberté.*

Je considère ce fait comme étant *l'un* des plus importants de tous ceux que j'ai eu à signaler jusqu'à ce jour, parce qu'il offre un excellent procédé pour préparer le fluor pur en abondance, et sans la moindre difficulté pratique.

Depuis 1859, j'ai tenté, à diverses reprises, d'opérer l'oxydation du silicium de son fluorure, sans qu'aucune des expériences que j'ai exécutées à cet effet me donne l'espoir de réussir.

Ce que n'ont pu faire ni le temps, ni les expériences multipliées, bien ou mal conçues, une simple question, suivie d'une *seule* expérience facile, l'ont accompli.

J'ai signalé comme fait constant que l'oxygène naissant déplace *une certaine quantité* de fluor dans les oxy-fluorures, et que c'est le mélange de chlorate de baryte et d'oxy-fluorure de baryum qui en fournit le plus.

Pourquoi, puisqu'on obtient ainsi une quantité notable de fluor, n'obtient-on pas la quantité intégrale de celui que représente le fluorure mis en jeu? Telle est la question que j'ai cherché à résoudre, et voici ce que l'expérience a répondu :

La décomposition des fluorures par la chaleur est singulièrement favorisée par la silice (Thenard). Or, tous les fluorures, excepté ceux de potassium et d'ammonium, sont sujets à contenir de la silice et à favoriser par conséquent l'action de l'oxygène *naissant* dans la décomposition des oxy-fluorures par ce gaz.

C'est en partant de ce principe que j'ai eu l'idée d'oxyder le silicium de son fluorure, non point à l'état gazeux, mais condensé par suite des combinaisons qu'il forme avec presque tous les fluorures métalliques, combinaisons que l'on nomme improprement *hydro-fluo-silicates.* « L'usage devrait condamner un tel nom comme un barbarisme qui jure trop contre les règles de la nomenclature chimique. »

Ces fluorures doubles ont pour formule générale d'après ma théorie : $Fl^3Si, 3(FlM)$.

Le fluorure de silicium et de baryum mêlé intimement avec le quart de son poids de chlorate de baryte produit, lorsqu'on le chauffe vers 200°, la moitié du fluor qu'il contient *sans la moindre trace d'oxygène.* Les proportions des constituants de ce fluorure double sont en nombres ronds : silicium 1, fluor 2; fluor 2, baryum 4.

La réaction s'accomplit très nettement, comme l'exprime l'équation suivante : $2(Fl^3Si, 3(FlBa)) + ClO^6Ba = ClBa + 3(FlBa) + 2(SiO^2) + Fl^3$.

Le fluor dégagé, tous les produits indiqués par l'équation se retrouvent exactement.

Le chlore du chlorate est intégralement fixé sur le baryum ; il ne peut en être autrement, ainsi que je pourrais le prouver à ceux d'entre les chimistes qui seraient portés à en douter.

Les expériences que je pourrais montrer à ce sujet auraient bientôt dissipé, dans l'esprit de ceux-là, jusqu'à l'ombre d'un doute.

Du reste, je prie la Société de bien remarquer ceci : 2 grammes fluorure de silicium et de baryum produisent avec 50 centigrammes de chlorate de baryte, au moins 30 centilitres de fluor pur. Le chlore de cette quantité de chlorate ne pèse que 11 centigrammes, et ne pourrait donner, d'après sa densité, que 4 centimètres cubes au lieu de 30. Mais, je le répète, le chlore reste intégralement fixé sur le baryum.

Le fluor ainsi obtenu est *absolument incolore* et doué d'une énergie extrême ; il dissout l'or divisé très rapidement, en sorte que l'on pourra former de toute pièce les fluorures d'or, et obtenir, par suite, le fluor dans l'état de pureté idéale.

L'action du fluor sur l'eau réclame une étude qui me paraît promettre des résultats fort intéressants.

Malgré l'analogie profonde qui existe entre le chlore et le fluor, j'espère trouver des différences tranchées, indépendamment de la couleur, différences capables de fournir des caractères distinctifs entre ces deux corps si remarquables.

Nous voilà donc arrivé au terme de notre longue entreprise. Le problème, le fameux problème est résolu. Voilà du fluor en abondance !

Ne regrettons plus ni la peine prise, ni les grands sacrifices que nous nous sommes imposé. »

— Après cette communication, la Société nomme une Commis-

sion chargée d'étudier les questions si intéressantes soulevées par M. Prat, et à la solution desquelles il croit être arrivé.

— Publications reçues :

Monatsbericht..... Compte rendu mensuel de l'Académie des Sciences de Berlin. Février 1869. — In-8°.

Journal de Médecine de Bordeaux. Avril 1869. — In-8°.

L'Union médicale de la Gironde. Bordeaux. Avril 1869. — In-8°.

Journal d'Éducation, par M. Clouzet aîné. 20e année, mai 1869. Bordeaux. — In-8°.

Abhandlungen.... Mémoires publiés par la Société des Sciences naturelles de Brême. T. II, 1er cahier, 1869. — In-8°.

The Journal.... Journal de la Société Linnéenne de Londres. — *Botanique :* T. I à X. — *Zoologie :* T. I à IX, t. X (les 2 premiers fascicules). 1856-1868. — In-8°.

Bulletin de la Société Philomathique de Paris. T. V, octobre-décembre 1868. — In-8°.

Bulletin mensuel de la Société Chimique de Paris. Février-mars-avril 1869. — In-8°.

Nouvelles Annales de Mathématiques. 2e série, t. VIII. Avril et mai 1869. Paris. — In-8°.

Il Nuovo Cimento. 2e série, t. I. Avril 1869. Pise. — In-8°.

Bullettino... Bulletin de Bibliographie et d'Histoire des Sciences mathématiques et physiques. Par *B. Boncompagni.* Décembre 1868. Rome. — In-4°.

Séance du 27 mai. — M. Jeannel revient sur la question soulevée par M. Valat dans la séance du 22 avril relativement aux effets supposés produits sur des tubes de verre par l'introduction d'une tige de cuivre dans ces tubes. Après quelques observations de M. Baudrimont, une Commission est nommée pour étudier la question : elle se compose de MM. Baudrimont, Jeannel, Morisot, Royer et Serré.

— M. Sansas rend compte d'études géologiques et archéologiques faites au territoire de Soulac, près de l'embouchure de la Gironde. Il donne lecture d'une première lettre qui lui a été adressée par M. Caudéran, de Soulac, le 21 avril 1869. En voici les parties les plus saillantes :

« Les érosions du rivage médocain, depuis la Pointe-de-Grave » jusqu'à Vendays, ont permis d'étudier cette année le sous-sol du » Bas-Médoc et de ce qui fut l'ancien delta de la Gironde.

» La double question géologique et historique vient de faire un » pas en avant par la découverte du sol celtique, découverte que

» l'on poursuivait activement depuis quelques années, et qui vient » de s'affirmer sans réplique le 15 de ce mois. Il y a quatre ans, le » 1er août 1865, les *Actes de la Société Linnéenne de Bordeaux* insé- » raient un article sur une formation d'eau douce dans la falaise » sableuse du rivage océanique au vieux Soulac, dont les dernières » lignes sont les suivantes : *Il importe de surveiller les érosions* » *littorales au double point de vue de la Géologie et de l'Archéologie;* » *de minces fragments de briques se trouvent mêlés au sable noirâtre,* » *et font espérer mieux.*

» Aujourd'hui, ce ne sont plus de minces fragments, mais bien » de nombreuses poteries brisées que nous recueillons presque à » volonté dans un gradin de sable grisâtre légèrement argilacé, » dont la hauteur au dessus de la pleine mer est de 1m50 devant » Soulac-les-Bains, et de 4m au Gurp, à deux lieues dans le sud. » Ces morceaux de poterie grossière sont accompagnés de plus » nombreux éclats de silex, accusant le travail de l'homme. »

M. Caudéran énumère alors ses découvertes successives : un noyau de silex destiné à être travaillé, une pointe de flèche, et peut-être un atelier de fabrication, caractérisé par la présence de nombrenx débris de silex, de poteries, de coquillages et d'osse- ments, et il en conclut qu'à l'époque celtique la pointe actuelle du Médoc était déjà continentale, du moins en grande partie, et habitée. Si l'ancien bras sud du fleuve existait encore, il passait alors par le travers de Vendays (dépression du Ga), et n'avait tout au plus qu'un kilomètre de largeur.

Puis il continue : « Le sol se compose ainsi à partir des hauteurs » qui dominent la mer : d'abord une couche supérieure de dunes » mobiles sablonneuses, plus ou moins épaisse; en dessous vient » une légère couche lacustre qui repose sur une ancienne dune, » laquelle recouvre encore une seconde couche lacustre semblable » à la première. Puis vient le gradin celtique formé par un sable » quartzeux légèrement argilacé, lequel se développe le long de la » plage en une strate horizontale, d'un mètre environ d'épaisseur, » qui me paraît déposée d'un seul jet par une grande inondation » fluviale.

» Ce gradin celtique repose sur un gradin plus compacte, de » couleur roussâtre, dont l'épaisseur n'atteint pas un mètre devant » les Olives, mais paraît croître en descendant au sud. Ce gradin » est formé de strates bien distinctes d'un sable quartzeux forte- » ment empâté dans un limon ferrugineux et résineux, qui porte le » nom d'*alios* dans nos landes. Cet alios, qui est ici anté-celtique, » et qui ailleurs est encore en formation, fut produit par les suinte-

» ments rougeâtres de nos anciennes *Lèdes,* suintements qui agglu-
» tinaient et fixaient à la surface des marais les sables apportés
» par les vents d'ouest.

» Ces marais eux-mêmes existent toujours, mais solidifiés, et
» l'on peut en voir de magnifiques tranches au Gurp : ils forment
» le sous-sol de la plage, sous l'alios, depuis le niveau de la haute
» mer. Ils sont composés d'énormes bancs de vases fluvio-marines,
» qui ont comblé les embouchures de la Gironde, vases analogues
» à celles des terrains salés de Soulac et du Verdon, dont elles
» sont la continuation. A la surface de ces strates paludéennes, on
» aperçoit çà et là, parfois en bancs continus, des amas de bois
» aujourd'hui presque décomposés, qui formèrent peut-être jadis
» des barrages flottants. Les essences aquatiques y dominent, mais
» le pin et le chêne s'y rencontrent aussi; on y trouve même quel-
» ques souches enracinées dans la vase. »

Dans une seconde lettre du 30 avril, M. Caudéran énumère de nouvelles trouvailles, savoir : 1° deux pointes de flèches achevées; 2° une pointe de dard ou une hachette, aiguë d'une extrémité, en couteau de l'autre; 3° un objet semi-cylindrique, achevé, dont l'usage paraît difficile à déterminer; 4° un noyau de silex sur lequel on a levé des objets; 5° une foule de pointes ébauchées, aiguillettes, etc.; 6° au moins trois cents fragments portant la trace de la main de l'homme, mais trop peu achevés pour permettre une détermination. Enfin M. Caudéran croit avoir trouvé trois morceaux de *fer ouvré* sous le sol celtique; mais il réserve encore son jugement à ce sujet.

— Un membre fait observer que la question de l'ancien delta de la Gironde est encore bien loin d'être résolue, et qu'il serait à désirer que des études fussent faites à ce sujet. La disposition des couches successives déposées sur le sol primitif pourrait donner de précieuses indications.

— M. Sansas reprend alors la parole; il montre comme une probabilité la réunion, à une époque relativement peu ancienne, de Soulac avec l'îlot de Cordouan. D'abord, la conformation du sol de la mer entre ces deux points et le peu de profondeur de l'eau se prêtent assez bien à cette supposition que la tradition vient en outre appuyer. L'histoire elle-même semble venir en aide à la tradition en cette circonstance : on sait en effet par les chroniques qu'il y avait autrefois un monastère à Cordouan; l'existence du monastère de Soulac est bien connue; de plus on sait qu'il existait autrefois un établissement religieux intermédiaire appelé Saint-Nicolas-de-Grave; ce dernier couvent est maintes fois cité dans les

chroniques, et M. Peigné-Delacour, archéologue zélé et distingué de Royan, qui croit avoir découvert le tombeau d'Attila, a communiqué sur ce sujet à M. Sansas une note fort intéressante. Il a publié dernièrement un vieux manuscrit en français poitevin, probablement du XIIe siècle, suivant M. Gouget, archiviste du département de la Gironde, lequel contient à ce sujet une indication importante. Il s'agit des invasions normandes au IXe siècle et des précautions prises pour soustraire aux barbares les trésors et les reliques des églises et des monastères. Il est probable que le texte connu est une traduction d'une œuvre latine du IXe siècle lui-même. Voici les passages qui se rapportent aux points les plus importants du département transcrits avec le style et l'orthographe du manuscrit :

« De Saint-André lo tresor e lo cors sancta Genovefa portarent » a Fronçac e lo tresor de Guitres e de Saint-Melion et d'entra doez » marz. E meimas cil de Bordeu s'en fuirent a Fronçac per paor » deus Normanz.

» En l'iglise Saint-Seurin de Bordeu toz lo tresor et li cor saint » furent seveli et qui or li corz sainz giest, mas quant lo cors saint » Amant e les chirpa que ne pogrent remuer.

» En l'iglise saint Eulaie en la né dau mostier sevelirent lo tresor » e les privileges.

» A santr Croiz dovant l'outer saint Munmelin mistrent tot la » tresor soz en un poiz.

» A Solac josta l'outer sancta Veroniqua mitrent lo tresor e la » sainctuaire de l'iglise.

» A saint Nicolas de Grava sevelirent lo lur ou degrez de l'outer, » e qui giest li bons hom qui fit l'iglise de Solac, e de Grava e de » Cordan per lo commandament Karla. »

Voici donc l'existence des trois monastères de Soulac, de Saint-Nicolas-de-Grave et de Cordouan bien constatée, et l'on voit que leurs églises avaient été élevées par l'ordre de Charlemagne. Or, on ne trouve plus rien du second, et l'on suppose, d'accord avec la tradition, qu'il est sous les eaux à peu près en face de la Pointe-de-Grave; il aurait disparu lors de la catastrophe qui a séparé Cordouan de ladite pointe.

— Publications reçues :

Abhandlungen.... Mémoires de l'Académie royale des Sciences de BERLIN. Année 1868. Mathématiques et Physique. — 2 vol. in-4°.

Oversigt.... Comptes rendus de la Société royale des Sciences de Danemark. 1867 (n° 7), 1868 (n°s 3 et 4), 1869 (n° 1). COPENHAGUE. — In-8°.

Bulletin de la Société vaudoise des Sciences naturelles. Vol. X, n° 61. — LAUSANNE, 1869. — In-8°.

Société des Sciences naturelles du grand-duché de LUXEMBOURG. T. X, 1867-1868. — In-8°.

Bulletin mensuel de la Société Chimique de PARIS. Mai 1869. — In-8°.

Revue agricole, industrielle, littéraire et artistique. Février 1869. VALENCIENNES. — In-8°.

A. Genocchi : *Dimostrazione...*. Démonstration d'une formule de Leibniz et de Lagrange et de quelques formules qui s'y rattachent. TURIN, 1869. — In-4°.

Ch. Des Moulins : *Quelques réflexions sur la doctrine scientifique, dite Darwinisme.* BORDEAUX, 1869. — In-8°.

Séance du 10 juin 1869. — Publications reçues :

Verhandlungen... Actes de la Société des Sciences naturelles de BALE. T. 1, 2, 3, 4, et t. 5 (1er et 2e cahier). 1857-69. — In-8°.

L'Union médicale de la Gironde. Mai 1869. BORDEAUX. In-8°.

Journal d'Éducation, par M. Clouzet aîné. 20e année, n° 8, 1869. BORDEAUX. — In-8°.

Bullettino... Bulletin de Bibliographie et d'Histoire des Sciences mathématiques et physiques; par B. BONCOMPAGNI. T. II, janvier 1869. ROME. — In-4°.

Ch. Dubreuil : *Compte-rendu des travaux de la Société impériale de Médecine de* BORDEAUX pour l'année 1868. — In-8°.

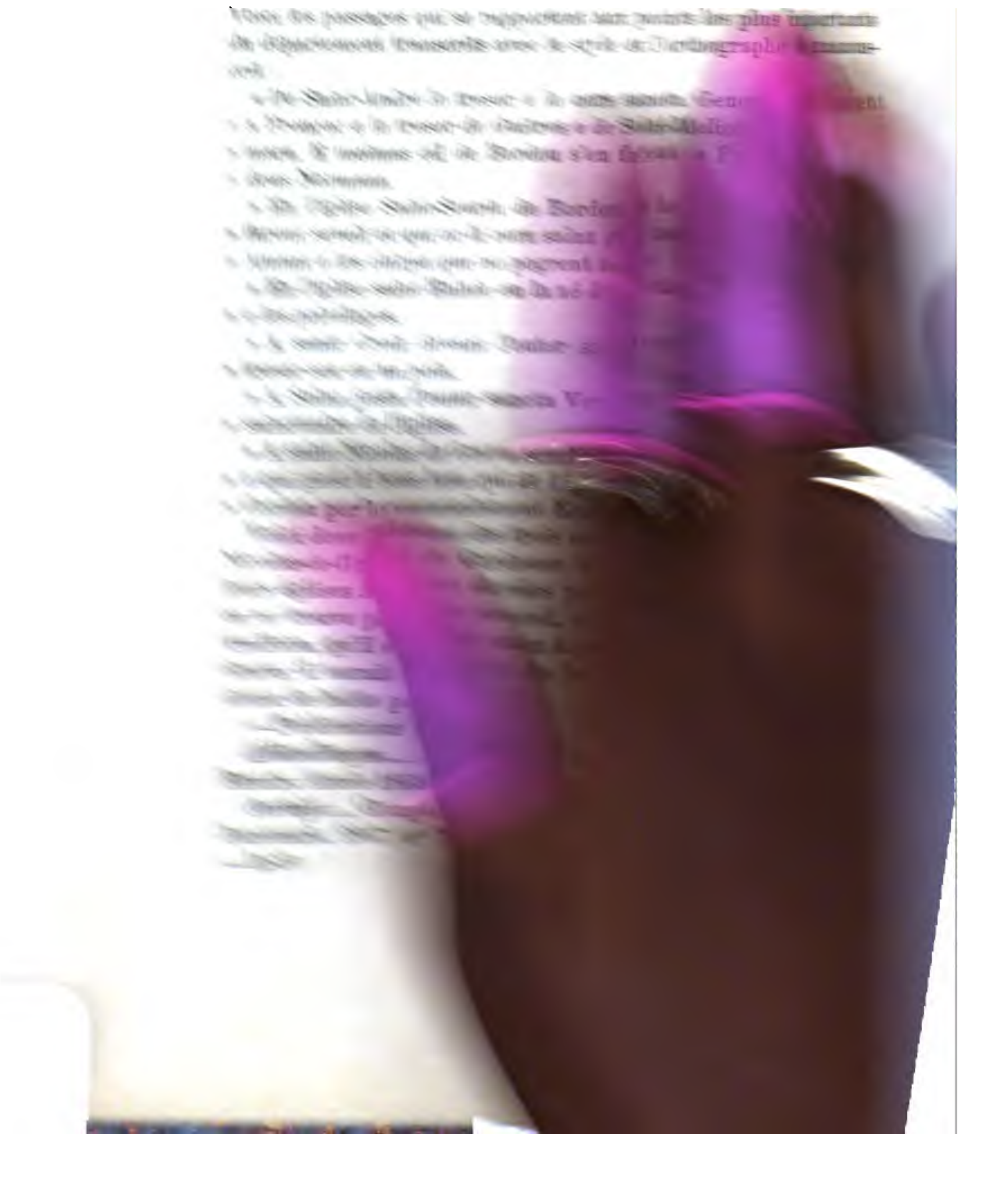
Séance du 17 juin 1869. — M. BAUDRIMONT donne connaissance à la Société d'un travail qu'il a fait sur la théorie de la musique, lequel a été l'objet d'une conférence publique à la Faculté des Sciences. La Société décide que ce travail sera imprimé dans ses Mémoires.

— M. HOUEL fait connaître à la Société le Mémoire de M. Hankel, professeur à l'université d'Erlangen, sur la découverte de la gravitation, de l'honneur de laquelle on a voulu dernièrement dépouiller Newton pour l'attribuer à Pascal. L'auteur y retrace l'historique de la discussion qui s'est élevée à l'Académie des Sciences de Paris, au sujet des lettres que M. Chasles présentait comme étant de Pascal et d'autres savants de son temps, et il fait ressortir en même temps toutes les raisons qui semblent infirmer l'authenticité de ces documents.

— Publications reçues :

Compte rendu des séances de l'Académie impériale des Sciences,





Bulletin de la Société vaudoise des Sciences naturelles. Vol. X, n° 61. — LAUSANNE, 1869. — In-8°.

Société des Sciences naturelles du grand-duché de LUXEMBOURG. T. X, 1867-1868. — In-8°.

Bulletin mensuel de la Société Chimique de PARIS. Mai 1869. — In-8°.

Revue agricole, industrielle, littéraire et artistique. Février 1869. VALENCIENNES. — In-8°.

A. Genocchi : *Dimostrazione....* Démonstration d'une formule de Leibniz et de Lagrange et de quelques formules qui s'y rattachent. TURIN, 1869. — In-4°.

Ch. Des Moulins : *Quelques réflexions sur la doctrine scientifique, dite Darwinisme.* BORDEAUX, 1869. — In-8°.

Séance du 10 juin 1869. — Publications reçues :

Verhandlungen... Actes de la Société des Sciences naturelles de BALE. T. 1, 2, 3, 4, et t. 5 (1er et 2e cahier). 1857-69. — In-8°.

L'Union médicale de la Gironde. Mai 1869. BORDEAUX. In-8°.

Journal d'Éducation, par M. Clouzet aîné. 20e année, n° 8, 1869. BORDEAUX. — In-8°.

Bullettino... Bulletin de Bibliographie et d'Histoire des Sciences mathématiques et physiques; par B. BONCOMPAGNI. T. II, janvier 1869. ROME. — In-4°.

Ch. Dubreuil : *Compte-rendu des travaux de la Société impériale* [illegible] *Médecine de* BORDEAUX pour l'année 1868. — In-8°.

[illegible] **nce du 17 juin 1869.** — M. BAUDRIMONT donne connaissance [illegible] Société d'un travail qu'il a fait sur la théorie de la musique, [illegible] a été l'objet d'une conférence publique à la Faculté des [illegible]s. La Société décide que ce travail sera imprimé dans ses [illegible]s.

[illegible]OUEL fait connaître à la Société le Mémoire de M. Hankel, [illegible] à l'université d'Erlangen, sur la découverte de la gravi- [illegible] l'honneur de laquelle on a voulu dernièrement dépouiller [illegible] pour l'attribuer à Pascal. L'auteur y retrace l'historique [illegible]cussion qui s'est élevée à l'Académie des Sciences de [illegible] sujet des lettres que M. Chasles présentait comme étant [illegible] et d'autres savants de son temps, et il fait ressortir en [illegible]mps toutes les raisons qui semblent infirmer l'authenticité [illegible]ocuments.

[illegible]lications reçues :

[illegible] *rendu des séances de l'Académie impériale des Sciences,*

Belles-Lettres et Arts de Bordeaux. Année 1868-69, n° 6. — In-8°.

Dreizehnter... Treizième compte rendu de la Société d'Histoire naturelle et de Médecine de la Hesse-Supérieure. Giessen, 1869. — In-8°.

Bulletin mensuel de la Société Chimique de Paris. Juin 1869. — In-8°.

Nouvelles Annales de Mathématiques. 2e série, t. VIII. Juin 1869. Paris. — In-8°.

Nova acta Regiæ Societatis Scientiarum Upsaliensis. 3e série, t. VI. Upsala, 1866-68. — In-4°.

Revue agricole, industrielle, littéraire et artistique. T. XX, n° 3. Valenciennes, 1869. — In-8°.

Séance du 1er juillet 1869. — M. Abria communique à la Société un travail relatif à l'exposition de la théorie de la double réfraction. Ce travail est en quelque sorte le complément de celui qu'il a présenté, il y a trois ans, sur le même sujet. La théorie du phénomène de la double réfraction offre une vérification de l'hypothèse des ondulations, généralement adoptée aujourd'hui. Mais dans un cours, il est assez difficile d'exposer complètement aux élèves les calculs relatifs à l'explication du cas le plus général, moins peut-être à cause de leur difficulté propre qu'à cause de leur longueur. Il est bon cependant de leur montrer comment on peut obtenir une solution complète, et c'est ce que M. Abria a fait pour plusieurs cas particuliers, dans lesquels les calculs se trouvent très simplifiés, et qui présentent d'ailleurs des circonstances remarquables. Le travail de M. Abria sera publié dans les *Mémoires* de la Société.

— M. Houel termine la lecture de la biographie de Lobatchefsky.

— M. Jeannel appelle l'attention de la Société sur l'expérience très importante tentée en ce moment par M. le Dr Gintrac, dans sa propriété d'Arlac, concernant l'élève des vers à soie en plein air, et sans toutes les précautions regardées par les éleveurs comme indispensables. M. Gintrac n'est pas, sans doute, le premier qui ait marché dans cette voie; mais il est le seul qui soit arrivé à un résultat industriel. Voilà trois ans qu'il poursuit son but; il a commencé avec une petite quantité de graine, fournie par M. Jeannel, et qui n'était pas absolument indemne de l'épidémie régnant sur ces insectes. L'année dernière, il a recueilli trois onces de graine, qui lui ont donné cette année environ cent soixante mille vers.

L'éducation se fait en plein air, à partir de la deuxième mue. Sur les côtés sont quelques toiles, qui s'arrêtent à 0m50 du sol, et

au dessus un filet pour garantir les vers contre les oiseaux. Quelques voliges sont placées au dessus des claies pour préserver de la grêle.

Aujourd'hui la montée est en train; elle se fait dans d'excellentes conditions, et l'on peut espérer un succès complet. Il est d'ailleurs à remarquer que la température de cette année n'a pas été favorable.

Il y aurait peut-être lieu d'examiner s'il suffit de se garer contre les oiseaux, et s'il n'y aurait pas lieu de prendre des précautions contre les fourmis et les guêpes. Il semblerait cependant que les toiles tendues auraient suffi jusqu'ici pour arrêter ces dernières.

— Publications reçues :

Monatsbericht... Compte rendu mensuel de l'Académie royale des Sciences de BERLIN. Mars 1869. — In-8°.

Journal de Médecine de BORDEAUX. 4e série, 1re année, n° 5, mai 1869. — In-8°.

The Journal... Journal de la Société royale de DUBLIN. Nos 1 à 37, 1856-1868. — In-8°.

Mémoires de la Société impériale des Sciences de l'Agriculture et des Arts de LILLE. 3e série, t. VI, 1868. — In-8°.

Il Nuovo Cimento. 2e série, t. I, mai 1869. PISE. — In-8°.

Travaux et publications de A. BAUDRIMONT. Bordeaux, 1869. — In-4°.

Recherches théoriques et expérimentales sur le Ventilateur à force centrifuge; par O. DE LACOLONGE. Paris, 1869. — In-8°.

Note sur l'écoulement des eaux de toiture; par O. DE LACOLONGE. Bordeaux, 1869. — In-8°.

Séance du 15 juillet 1869. — M. SANSAS entretient la Société de quelques découvertes épigraphiques et historiques faites récemment dans Bordeaux, et intéressant à un certain point de vue les études anthropologiques.

— Publications reçues :

Journal de Médecine de BORDEAUX. 4e série, 1re année, n° 6, juin 1869. — In-8°.

L'Union médicale de la Gironde. N° 6, juin 1869. BORDEAUX. — In-8°.

Journal d'Éducation, par M. Clouzet aîné. 20e année, n° 9, juillet 1869. BORDEAUX. — In-8°.

— Envois de la *Société des Sciences de Finlande :*

Acta Societatis Scientiarum Fennicæ. T. I à VIII. HELSINGFORS, 1842-1867. — 10 vol. in-4°.

Öfversigt... Compte rendu des Actes de la Société des Sciences de Finlande. N^os I à X, 1838-1868. HELSINGFORS. — In-4° et in-8°.

Observations faites à l'Observatoire magnétique et météorologique de Helsingfors, sous la direction de J.-J. NERVANDER. Première section. *Observations magnétiques.* Vol. I à IV. HELSINGFORS, 1850. — In-4°.

Paläontologie... Paléontologie de la Russie méridionale, par AL. v. NORDMANN. Fasc. I à IV, in-4°, et atlas, in-fol. HELSINGFORS, 1858-1860.

Gedächtnissrede... Éloge de AL. v. NORDMANN, par O. HJELT. HELSINGFORS, 1868. — In-8°.

Förteckning... Catalogue de la bibliothèque de la Société des Sciences de Finlande. HELSINGFORS, 1862. — In-8°.

Bidrag... Contribution à l'Histoire naturelle, à l'Ethnographie et à la Statistique, publiée par la Société des Sciences de Finlande. HELSINGFORS, 1857-1864. Fasc. 1 à 10 — In-8°.

Bidrag... Contribution à la connaissance de la nature et de la population en Finlande. Publié par la Société des Sciences de Finlande. Fasc. 1, 3 à 13. HELSINGFORS, 1858-1868. — In-8°.

Sveriges... Lois du Royaume de Suède, établies en 1442 par le roi Christophe; traduites en langue finnoise par LJUNGO THOMÆ. Publié par W.-G. LAGUS. HELSINGFORS, 1852. — 2e fasc. in-4°.

— *Bulletin de la Société chimique de* PARIS. Juillet 1869. — In-8°.

Il Nuovo Cimento. 2e série, t. I, juin 1869. PISE. — In-8°.

Revue agricole, industrielle, littéraire et artistique. T. XX, n° 4. VALENCIENNES. — In-8°.

Atti... Actes de l'Institut Royal Vénitien. T. XIV, 3e série, 7e livr., 1869. VENISE. — In-8°.

Séance du 29 juillet 1869. — La Société, pour témoigner sa reconnaissance des services rendus par plusieurs savants étrangers, décide de leur offrir le titre de membres honoraires. Sont élus à ce titre :

MM. le prince B. BONCOMPAGNI, à Rome ;
Matthew COLLINS, à Dublin ;
le Dr Angelo FORTI, à Pise ;
le Dr J.-A. GRUNERT, à Greifswald ;
le professeur KOWALSKI, à Kazan ;
H.-G. MAGNUS, à Berlin ;
Le professeur R. RUBINI, à Naples ;
Fr. SCHMIDT, à Temesvár.

— M. LINDER donne lecture de la première partie d'un travail sur le magnétisme terrestre.

« Malgré de nombreux travaux, dont quelques-uns dus à des savants illustres, les causes des phénomènes par lesquels le magnétisme terrestre se manifeste à nos yeux sont encore inconnues [1], et les théories qu'on a faites pour en expliquer les lois n'ont pu rendre compte de l'ensemble des faits observés. C'est que l'étude des phénomènes magnétiques est très complexe et, de plus, très difficile dans l'état actuel de la science. Elle devrait être en effet basée sur des observations précises, relevées pendant un grand nombre d'années, à cause de l'énorme amplitude de certains phénomènes, et celles que nous possédons ne datent guère que d'un siècle.

On admet quelquefois que la Terre agit sur une aiguille aimantée, comme si, dans l'intérieur de sa masse, existait un aimant dont les pôles seraient situés sur un axe très court, faisant partie d'une corde de la sphère et se mouvant autour du centre du globe, suivant une loi qu'on ignore. Cette hypothèse a revêtu plusieurs formes; et bien qu'elle ne soit pas appuyée de preuves suffisantes, c'est celle à laquelle on revient le plus fréquemment.

Il est certain que les foyers d'attraction magnétique éprouvent un déplacement dans l'intérieur du globe terrestre; les courbes isogoniques et isocliniques se meuvent vers l'Ouest d'une manière continue et plus ou moins rapide, et ce mouvement ne peut évidemment être attribué qu'à un mouvement correspondant des foyers d'activité, quels qu'ils soient, du magnétisme terrestre.

Pour étudier ce déplacement avec fruit, il est nécessaire que l'œil suive, au même moment, les oscillations de plusieurs aiguilles aimantées placées en des lieux différents et peu éloignés les uns des autres, afin qu'on puisse juger de quelle façon la loi de ces oscillations se modifie en passant d'un point de la surface terrestre à un autre placé dans son voisinage.

Si l'on avait une aiguille aimantée librement suspendue par son centre de gravité, au moyen d'un fil sans torsion, cette aiguille prendrait, en chaque lieu, la direction exacte des forces magnétiques agissant sur elle, et plongerait vers l'intérieur de la Terre;

[1] La force magnétique du globe terrestre est déterminée, en grandeur et en direction, par sa déclinaison, son inclinaison et son intensité. En général, on en a étudié les variations séculaires par la comparaison des courbes isogoniques, isocliniques et isodynamiques à diverses époques; mais cette comparaison n'a jusqu'à présent permis de reconnaître que la loi des variations des coordonnées angulaires du magnétisme, mais non celle des causes mêmes de ces variations.

son prolongement irait donc couper le plan de l'équateur terrestre et, au fur et à mesure de ses déplacements, y laisserait la trace de ses positions successives. *L'aiguille aimantée dessinerait ainsi la courbe de ses évolutions sur un plan de position fixe par rapport à tous les points de la surface du globe,* et donnerait la possibilité de comparer entre elles les traces faites sur un même plan par des aiguilles aimantées placées en des lieux quelconques du globe.

Les deux éléments angulaires du magnétisme terrestre permettent de suppléer, d'une manière approximative, à l'aiguille idéale dont je viens de parler. Pour obtenir des résultats complètement exacts, il faudrait posséder des séries étendues de *moyennes annuelles* de la déclinaison et de l'inclinaison magnétiques; malheureusement ces séries n'existent qu'en très petit nombre, et j'ai souvent dû les remplacer par des observations isolées, faites à la même époque ou à des époques très rapprochées, condition indispensable, chaque erreur angulaire des coordonnées du magnétisme donnant lieu à une erreur correspondante, très amplifiée, dans la trace de l'aiguille aimantée sur l'équateur.

Dans la figure ci-dessous *(fig. 1)*, A est le lieu de l'observation;

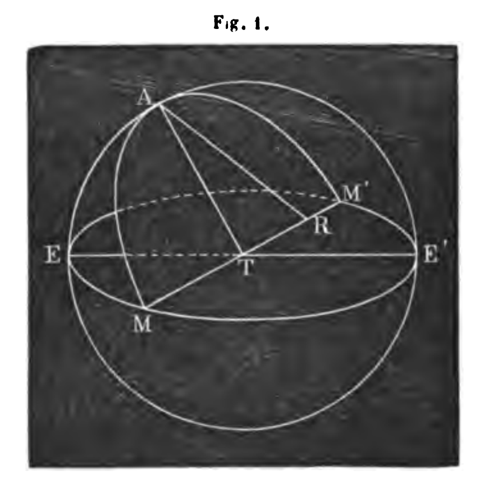
EAE′, le méridien astronomique du lieu;

EME′, le plan de l'équateur terrestre;

MAM′, le méridien magnétique du lieu A;

AR, la direction de l'aiguille aimantée prolongée jusqu'à l'équateur.

Fig. 1.



Le problème à résoudre est la recherche du lieu géométrique des points R. On peut y arriver par la géométrie ou par l'ana-

lyse; mais je n'emploierai ici que la seconde méthode qui donne des résultats plus précis.

Je désigne par D, la déclinaison magnétique EAM = E'AM';
I, l'inclinaison magnétique 90° — TAR;
λ, la latitude ETA du lieu de l'observation;
ψ, l'angle auxiliaire ATM';
ω, l'angle RTE' = ETM;
R, le rayon terrestre;
ρ, la distance du point R au centre de la Terre, ou le rayon vecteur du lieu géométrique rapporté au centre de l'équateur.

Il est évident que la connaissance des éléments ω et ρ fixera la position des points R en coordonnées polaires.

On déduit du triangle sphérique EAM,

$$\left.\begin{array}{l} \tan \omega = \sin \lambda . \tan D, \\ -\cot \psi = \cot \lambda . \cos D; \\ \text{Puis du triangle rectiligne ATR,} \\ \rho = R . \dfrac{\cos I}{\cos (\psi - I)} \end{array}\right\} \quad (1)$$

La première équation fait connaître ω; les deux autres permettent de calculer le rayon vecteur ρ.

Si l'on préférait rapporter la position des points R à deux axes rectangulaires tracés dans le plan équatorial, dont l'un serait la trace du méridien du lieu A sur l'équateur, et dont l'origine des coordonnées serait le centre de la Terre, il suffirait de poser :

$$x = \rho \cos \omega, \; y = \rho \sin \omega. \quad (2)$$

En appliquant ces formules aux observations d'inclinaison et de déclinaison faites à Paris de 1671 à 1864, et en construisant le lieu des points R donnés par le calcul, j'ai été frappé de l'extrême ressemblance du tracé que j'ai obtenu avec une courbe fermée du second degré, surtout pour la partie qui se rapporte aux observations plus précises faites de 1780 à 1864. En effet, si, prenant le rayon terrestre R pour unité, l'on détermine au moyen d'un certain nombre de valeurs de x et de y et par la méthode des moindres carrés, l'équation du second degré, qui satisfait le mieux à ces valeurs, on arrive à l'expression

$$y^2 - 0{,}360199xy + 0{,}454036x^2 + 0{,}1512y - 0{,}631721x + 0{,}206091 = 0,$$

équation d'une ellipse, dont le grand axe coupe la ligne des abscisses sous un angle de quelques degrés et dont le foyer le plus rapproché de l'origine des coordonnées est à peu de distance de la trace du

méridien de Paris sur l'équateur. Si dans cette équation l'on met à la place de x ses valeurs tirées des formules (1) et (2), on obtient des valeurs de y, qui, généralement, ne diffèrent de celles déduites directement de l'observation que d'environ $\pm$ 0,003R.

Les observations de Londres, Bruxelles et Berlin donnent des résultats semblables à ceux de Paris, et, fait remarquable, la position et les dimensions de ces diverses courbes rappellent assez exactement celles qu'auraient des ellipses déterminées par l'intersection, avec le plan de l'équateur, de surfaces coniques ayant pour directrice un même cercle oblique à l'équateur, et respectivement pour génératrices des droites passant par Paris, Londres, Bruxelles et Berlin. (M. Linder dépose sur le bureau les divers documents dont il vient de parler.)

Que faut-il en conclure?

Si l'aiguille aimantée, dans ces localités, n'était soumise qu'à l'action d'une seule force, on serait évidemment conduit à admettre que le centre d'activité de cette force décrit autour de l'axe de rotation une courbe fermée du second degré, et que les *divergences*, existant entre les ellipses déterminées par l'observation et les ellipses théoriques, proviennent de causes perturbatrices locales, *variables* ou *constantes*. Mais la Terre agit sur l'aiguille aimantée comme un aimant, dont les pôles seraient, l'un dans l'hémisphère boréal, l'autre dans l'hémisphère austral. Il est essentiel de tenir compte de cette double action.

Les variations de la déclinaison magnétique ont pour représentation graphique une courbe sinusoïdale, lorsqu'on prend pour abscisse le temps, et pour ordonnées les déclinaisons comptées positivement lorsqu'elles sont occidentales, négativement quand elles sont orientales, de sorte qu'on peut poser d'une manière générale

$$D = F\,[\sin f(t)]$$

En supposant que la courbe décrite par chaque centre d'activité magnétique du globe soit un cercle, les variations de la déclinaison résultante suivent cette loi du sinus. En effet, si le lieu de l'observation est dans le plan de l'orbite, ω étant la vitesse angulaire de rotation du centre d'activité magnétique, ρ le rayon de son orbite, a la distance du lieu de l'observation au centre de cette dernière, et posant $\frac{\rho}{a} = m$, il est facile de reconnaître que

$$\operatorname{Tang} D = \frac{\rho \sin \omega t}{a - \rho \cos \omega t} = \frac{m \sin \omega t}{1 - m \cos \omega t},$$

expression qui, développée en série, devient :

$$D = m \sin \omega t + \frac{m^2}{2} \sin 2\omega t + \frac{m^3}{3} \sin 3\omega t + \dots.$$

ou encore

$$D = \frac{m}{1 - m^2} \sin \omega t \left[1 + m \cos \omega t - \frac{m^2 \sin^2 \omega t}{2.3} . F(\sin \omega t) \right]$$

Lorsque la valeur de m est petite (dans nos régions, elle paraît être 0,16 environ), le troisième terme de la parenthèse devient négligeable, et l'équation se réduit à

$$D = \frac{m}{1 - m^2} \sin \omega t \left[1 + m \cos \omega t \right]$$

qui est bien une fonction de $\sin f(t)$, ainsi que le veut l'observation.

On arrive à une équation de même nature, lorsque le lieu de l'observation est hors du plan de l'orbite et que celle-ci est elliptique au lieu d'être circulaire.

La discussion des variations de l'*inclinaison* conduit à des conséquences analogues.

Or, cette loi du sinus paraissant vraie pour tous les lieux du globe et trouvant son explication naturelle dans le mouvement de translation elliptique ou circulaire des centres d'activité de notre globe, on est assurément en droit d'en conclure que ces centres d'activité agissent, *en chaque lieu,* comme s'ils se mouvaient, dans l'intérieur de la Terre, le long d'orbites du second degré. Si l'on combine cette conséquence avec celle que donne la comparaison des courbes de Londres, Paris et Bruxelles, il faut bien admettre, sinon comme certaine, du moins comme très probable, qu'il n'existe dans la Terre que deux foyers magnétiques *mobiles,* appartenant respectivement, l'un à l'hémisphère boréal, l'autre à l'hémisphère austral, et agissant sur l'aiguille aimantée comme le feraient les deux pôles d'un aimant.

Dès lors, si l'on appelle *axe magnétique* la droite qui joint les deux centres mobiles d'activité magnétique du globe terrestre, on peut dire que cet axe décrit approximativement une surface réglée, dont il est la génératrice et dont les directrices sont les orbites des centres d'activité magnétique; mais cette hypothèse, pour s'accorder avec les faits précédemment établis, exige que le mouvement orbitaire des foyers magnétiques ait lieu conformément aux lois de l'attraction universelle.

L'*axe magnétique* peut occuper quatre positions différentes par rapport à l'axe de rotation :

1° Être un des diamètres de la Terre, différents de l'axe de rotation;

2° Se mouvoir parallèlement à l'axe de rotation;

3° Être une corde de la sphère terrestre, située dans un même plan que l'axe de rotation;

4° Se confondre avec une corde de la sphère terrestre, qui n'est ni parallèle à l'axe de rotation, ni dans un même plan que lui.

La première de ces positions revient à l'hypothèse de Biot; elle est repoussée depuis longtemps par les physiciens.

La seconde et la troisième doivent l'être aussi, car, comme la précédente, elles conduisent à des conséquences extrêmement différentes de la réalité.

Il ne reste donc à discuter que la quatrième hypothèse, émise, dès 1757, par Euler qui l'a traitée par l'analyse, mais au point de vue des isogoniques seulement. On sait que cette théorie, manquant de simplicité, ne permettant pas de saisir avec facilité les conséquences du fait qui lui avait servi de point de départ, et se trouvant d'ailleurs souvent en désaccord avec les résultats de l'observation, est depuis longtemps rejetée parmi les rêveries.

Conduit à l'hypothèse d'Euler, j'en ai repris l'étude, mais par une méthode complètement différente de celle de l'illustre géomètre. Dans cette hypothèse, l'attraction magnétique s'exerce dans un plan déterminé par l'*axe magnétique* et le lieu de l'observation; la *déclinaison* est, comme auparavant, l'angle horizontal que la direction de l'aiguille aimantée fait avec la méridienne; mais l'*inclinaison* diffère quelque peu de l'angle auquel on donne aujourd'hui ce nom.

Déclinaison. Les lignes d'égale déclinaison ou *courbes isogoniques* sont très diversement contournées : tantôt elles sont presque parallèles entre elles; tantôt, mais plus rarement, elles reviennent sur elles-mêmes et composent des systèmes fermés de forme ovalaire. Ces courbes, qui convergent en général vers deux pôles, offrent une symétrie remarquable par rapport à une certaine ligne oblique à l'équateur. Dans la carte des isogoniques dressée par Barlow (Atlas du *Traité de l'électricité et du magnétisme,* par M. Becquerel, pl. XIII), cette ligne passe près des îles des Navigateurs et des îles Marquises, en Polynésie; un peu au sud de Santa-Fé-de-Bogota et par la Guyane, en Amérique; par le lac Tchad et le détroit de Bab-el-Mandeb, en Afrique; par Bornéo et le groupe des îles Salomon, en Océanie. Elle se retrouve dans toutes les cartes de courbes

isogoniques, même les plus anciennes, et se montre constamment caractérisée par la condition de s'écarter peu d'un plan moyen ou grand cercle, incliné d'environ 10 degrés sur l'équateur et dont les nœuds se déplacent avec le temps de l'Est vers l'Ouest.

Or, cette symétrie est la conséquence nécessaire de l'hypothèse que je discute. La *déclinaison,* étant l'angle que font entre elles la méridienne et la trace du *plan d'attraction magnétique* sur l'horizon, est complètement indépendante de la position des foyers magnétiques dans le plan d'attraction et sur l'axe magnétique. Le grand cercle perpendiculaire à ce dernier est donc un plan de symétrie des courbes isogoniques, et ce plan doit se déplacer avec l'axe magnétique, participer à tous ses mouvements, par conséquent se mouvoir de l'Est à l'Ouest si l'axe magnétique tourne autour de l'axe de rotation terrestre dans cette direction, et conserver une inclinaison constante sur l'équateur, si l'angle des deux axes magnétique et de rotation est constant.

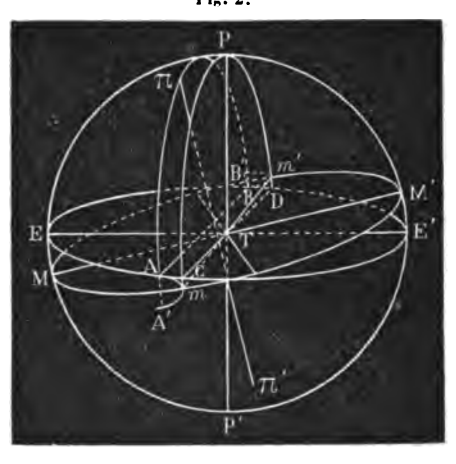
La symétrie parfaite à laquelle conduit la théorie ne pourrait exister toutefois que si la Terre était une sphère géométrique et homogène; mais la Terre est un sphéroïde assez irrégulier, dont l'écorce superficielle est elle-même irrégulièrement magnétique, ainsi que je le montrerai plus loin, circonstances qui sont de nature à modifier singulièrement les lois mathématiques des variations de la déclinaison. Il ne peut donc y avoir identité de forme entre la courbe théorique de symétrie et la courbe réelle déduite des observations; néanmoins l'analogie remarquable qui subsiste entre elles ne permet pas de douter de l'identité de leurs causes, si du moins les autres faits de même ordre y trouvent leur explication au même degré. C'est ce que je vais rechercher.

Parmi les courbes isogoniques, les plus intéressantes, au point de vue de la physique du globe, sont les lignes sans déclinaison, au delà et en deçà desquelles les déclinaisons se produisent en sens opposé et augmentent inégalement avec les distances. Ces lignes divisent la surface de la Terre en deux hémisphères inégaux et se composent de deux branches, l'une occidentale, l'autre orientale; chacune de ces branches coupe l'équateur terrestre en un seul point, où elle se recourbe de manière à revenir vers les cercles de longitude qu'elle a quittés, la convexité de l'une étant tournée vers la convexité de l'autre.

D'après la définition que j'ai donnée de la déclinaison, une ligne sans déclinaison est le lieu géométrique des points de la Terre où le méridien magnétique et le plan d'attraction magnétique se coupent suivant la tangente à la méridienne. Tous les méridiens

étant perpendiculaires à l'équateur EE' *(fig. 2)*, les points sans déclinaison de ce cercle sont ceux où le plan d'attraction est

Fig. 2.



lui-même perpendiculaire à l'équateur. Or, l'axe magnétique ΠΠ' étant oblique à ce plan, il ne peut y avoir qu'un plan d'attraction qui satisfasse à cette condition, le plan AΠB, qui est parallèle à l'axe de rotation terrestre; par conséquent il n'y a que *deux points de l'équateur du globe où la déclinaison soit nulle.* Ces points de déclinaison nulle sont *les extrémités de la corde* AB *de la sphère.*

En outre, les courbes isogoniques étant symétriques par rapport au grand cercle MM' perpendiculaire à l'axe magnétique ΠΠ', aux deux points A et B que je viens de déterminer correspondent leurs symétriques A' et B' des isogoniques zéro. Or, celles-ci coupent le cercle de symétrie MM' aux deux points *m* et *m'*, situés dans le méridien *m*P*m'* qui lui est perpendiculaire, et comme ce méridien est forcément situé d'un même côté du plan d'attraction AΠB qui lui est parallèle, les points *m* et *m'* constituent les sommets *de deux renflements, dont les convexités sont tournées l'une vers l'autre.*

Tous les plans d'attraction passant par l'axe magnétique, la déclinaison prend autour des intersections de cet axe avec la surface extérieure de la Terre, toutes les valeurs angulaires orientales et occidentales comprises entre zéro et 180°; ces intersections sont donc des points où convergent toutes les isogoniques, c'est-à-dire sont des pôles magnétiques.

Je ferai remarquer enfin que les plans d'attraction magnétique ne sont autre chose que les *méridiens magnétiques* imaginés par Duperrey, *l'aiguille de déclinaison pouvant parcourir leur trace sur*

la sphère terrestre sans sortir de leur plan. Dans la réalité, les *méridiens magnétiques* de Duperrey ne sont pas des cercles de la sphère terrestre, mais ils s'en rapprochent beaucoup (*Traité de l'électricité et du magnétisme*, par M. Becquerel; Atlas, pl. XV), et la légère divergence qu'on observe entre les résultats de ce savant et ceux de la théorie est, comme on le verra plus tard, non la conséquence de l'hypothèse que j'étudie, mais celle de la constitution de l'écorce terrestre et d'une erreur des auteurs.

Il y a donc, quant aux déclinaisons, un accord vraiment très remarquable entre l'observation et la théorie au point de vue des propriétés essentielles des isogoniques; cet accord, qui existe également, quant à la forme des isogoniques, dans certaines régions, cesse tout à fait dans d'autres, par exemple en Asie et en Océanie, où les lignes d'égale déclinaison s'écartent considérablement du tracé théorique. La théorie d'Euler, combinée avec la rotation de l'axe magnétique, est donc insuffisante, *à elle seule*, à donner la clé des véritables lois du magnétisme terrestre; *elle est une partie de la vérité, mais non la vérité tout entière.*

Si l'on examine une carte à grande échelle des isogoniques d'une contrée et que l'on suive le contour de ces lignes dans toute leur étendue, on remarque çà et là des irrégularités plus ou moins saillantes, qui s'accusent par des flexions assez brusques, évidemment dues à des causes locales, comme si, du côté de la convexité de ces courbures anormales, existait un centre d'attraction des isogoniques. Des effets analogues ont été observés dans la partie occidentale des Antilles, au Spitzberg, en Océanie, où la déclinaison ne varie que de quantités très faibles dans le cours entier d'un siècle. Ailleurs, lorsque, dans leur mouvement séculaire, les lignes isogoniques viennent à passer de la surface de la mer sur un continent ou sur une île un peu considérable, elles s'y arrêtent généralement longtemps et s'y recourbent à mesure qu'elles y avancent.

Ces faits démontrent que, indépendamment des causes générales et variables du magnétisme terrestre, il en existe d'autres qui sont *constantes* et *localisées dans l'écorce du globe*, et qui modifient plus ou moins, selon les lieux, les lois du déplacement normal des isogoniques.

Il résulte des expériences de divers auteurs que la plupart des minéraux composants de l'écorce terrestre ont un pouvoir magnétique qui leur est propre; bien que généralement très faible, il peut cependant être facilement déterminé. La conséquence immédiate à tirer de ce fait est que la partie solide du globe doit exercer

une action sur les aiguilles aimantées placées à sa surface, et que, en raison de la forme irrégulière du sphéroïde terrestre et de l'inégale composition minérale du sous-sol, cette action, *constante* pour chaque lieu, est nécessairement *variable* d'un lieu à un autre.

Cette supposition est confirmée par un travail récent de M. Daubrée sur les météorites. Ce savant académicien a montré, par de nombreuses analyses et par des opérations synthétiques très remarquables, que les météorites offrent une très grande analogie de composition avec plusieurs roches terrestres. Non seulement elles renferment les mêmes corps simples, mais les trois corps qui prédominent dans la série des météorites, le fer, le silicium et l'oxygène, sont aussi ceux qui prédominent dans notre globe; en outre, on y retrouve des espèces minérales communes et associées de la même manière.

Les roches terrestres qui offrent de tels traits de ressemblance avec les météorites *appartiennent toutes aux régions profondes du globe.* Ce sont des masses éruptives de nature basique, ou des laves, ou des roches péridotiques, dont le réservoir est situé au dessous de l'assise granitique.

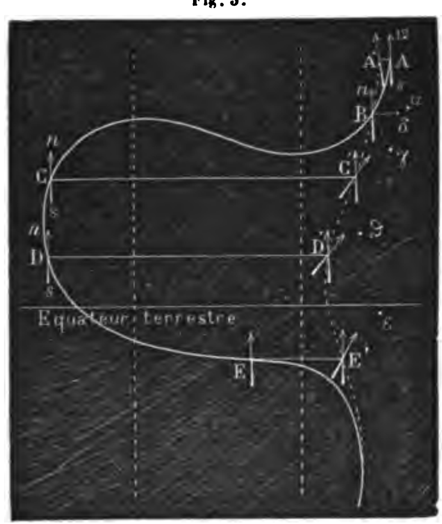
L'analogie que je signale ici semble indiquer que le mode de formation de la masse silicatée qui constitue la partie interne de l'écorce terrestre a dû être à peu près le même que celui des corps planétaires dont proviennent les météorites. Il est vrai que ceux-ci renferment souvent du fer natif, tandis que nos roches à base de fer n'en paraissent pas contenir; mais comme les roches de ce genre, rendues accessibles à nos investigations par les éruptions, ne sont pas les plus profondes de l'écorce terrestre, rien ne prouve, ainsi que le fait remarquer M. Daubrée, qu'au dessous d'elles il n'en existe d'autres plus basiques encore et contenant du fer natif en quantité d'autant plus grande que les roches sont plus profondes. On peut donc admettre, sans trop de hardiesse, que les roches infra-granitiques de la croûte terrestre jouissent du pouvoir magnétique, à un degré souvent considérable, et qu'en conséquence, *l'enveloppe solide du globe* doit agir sur l'aiguille aimantée, comme si elle était une masse magnétique, dont le centre d'action *varie* avec chaque lieu, mais occupe une *position constante* dans chacun en particulier. C'est jusqu'à un certain point l'idée qui a servi de base à Gauss dans son admirable théorie mathématique du magnétisme terrestre. Chaque point de la Terre est sollicité par une force magnétique dont le siége est dans l'écorce terrestre et dont l'intensité est fonction de la position de ce point à la surface du globe.

La théorie de l'action d'un corps, hétérogène au point de vue de

son pouvoir magnétique, sur une aiguille aimantée est trop complexe pour que je puisse l'aborder dans cette note; mais il serait facile de prouver par quelques exemples que l'élément nouveau, que je viens d'introduire dans l'hypothèse d'Euler, rend compte très simplement des contournements si bizarres de certaines lignes isogoniques.

Considérons, en effet (*fig. 3*), la partie équatoriale ABCDE de

Fig. 3.



la branche orientale de la ligne sans déclinaison; cette branche devrait, suivant la théorie d'Euler et d'après la position de la branche occidentale, se trouver dans une position A'BC'D'E', différente de celle qu'elle occupe réellement.

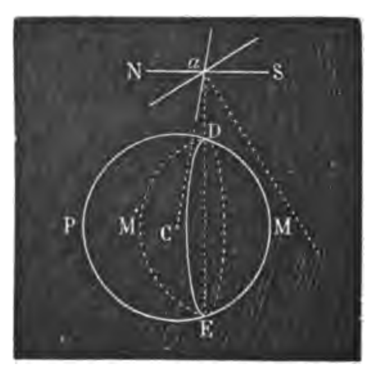
Il est facile de voir que le déplacement subi par la ligne théorique, est dû à l'intervention de forces magnétiques qui ont rejeté vers l'Est sa partie A'B, et vers l'Ouest sa partie BC'D'E'. On en aura l'explication en supposant que $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \varepsilon$, etc., situées dans la concavité de la ligne A'BC'D'E' sont les centres d'activité des forces magnétiques constantes qui agissent respectivement sur les aiguilles aimantées placées en A', B, C', D', E', etc. Si α est plus rapproché du pôle sud que du pôle nord de l'aiguille A', ce pôle nord sera repoussé vers l'Ouest et la ligne sans déclinaison rejetée vers l'Est, à une distance proportionnée à l'intensité de la composante horizontale de la force perturbatrice; en B, la composante horizontale de l'action, exercée par la force perturbatrice sur les

deux pôles de l'aiguille de déclinaison, passera par le point de suspension de cette aiguille, qui se maintiendra en équilibre; en C', D', E', etc., enfin, les centres d'activité γ, δ, ε, etc., relatifs à ces points, seront placés de façon à influencer le pôle nord des aiguilles plus que le pôle sud [1]. Il doit donc exister dans la concavité de l'isogonique ABCDE une action magnétique *spéciale*, dont la composante horizontale est très énergique vers l'équateur. Or, coïncidence remarquable, la région océanienne, circonscrite par cette ligne, est le foyer de phénomènes volcaniques d'une extrême intensité. Les mêmes phénomènes s'étendant de l'Australie à l'Océan glacial, le long de la branche orientale de la ligne sans déclinaison, ne serait-ce pas là qu'il faudrait rechercher, en grande partie, l'origine de la force perturbatrice *constante*, qui, dans cette immense région, trouble d'une manière si profonde les lois régulières des variations de la *composante horizontale* du magnétisme terrestre [2]?

[1] A mesure que la courbe BC'D'E' a été refoulée vers l'Ouest, les forces perturbatrices afférentes aux nouvelles positions sont intervenues en agissant dans le même sens, de manière à maintenir l'équilibre entre les forces magnétiques en présence.

[2] On peut, par le raisonnement suivant, donner une idée grossière de la façon dont une masse simplement magnétique agit sur l'aiguille aimantée. Soit C une masse sphérique homogène et magnétique; NS, une aiguille aimantée soustraite à l'action magnétique de la Terre. Par le point de suspension *a* menons un plan perpendiculaire à l'aiguille; il coupera la sphère en deux parties inégales qui agiront inégalement sur les pôles N et S. Construisons par la pensée dans le segment PDE une masse M'DE symétrique du segment MDE; ces deux parties symétriques agiront également sur NS; et leur résultante passera par *a* et sera détruite par la résistance de ce point. La portion restante de la sphère exercera sur N une action évidemment


Fig. 4.



plus grande que sur le pôle S. L'aiguille se dirigera en conséquence par son pôle N vers la sphère, et comme, à mesure qu'elle effectuera son mouvement, le pôle opposé

Inclinaison. Comme la déclinaison, l'inclinaison de l'aiguille aimantée varie selon les lieux; ses variations sont telles qu'un observateur qui ferait le tour de la Terre, en passant par les deux pôles magnétiques, verrait l'aiguille d'inclinaison faire une révolution complète autour de son axe.

L'inclinaison éprouve aussi, en chaque lieu, des variations séculaires; d'où résultent des déplacements correspondants des courbes isocliniques, qui se meuvent de l'Est à l'Ouest, formant pour ainsi dire, avec les courbes isogoniques, une sorte de filet dont les mailles, sans cesse déformées, enveloppent la Terre et glissent à sa surface dans une direction opposée à celle de la rotation terrestre.

Parmi les courbes isocliniques, il en est une dont l'importance est considérable; c'est la *ligne sans inclinaison* ou *équateur magnétique;* elle est un peu irrégulière et coupe l'équateur terrestre en deux points situés à l'extrémité d'une corde, sous-tendant un arc inférieur à 180°; la plus grande partie de son contour, située dans l'hémisphère austral, y descend jusque vers le seizième parallèle sud; dans l'hémisphère boréal, elle monte un peu au-delà du dixième degré de latitude, mais sans atteindre au parallèle que touche le sommet de la ligne de symétrie magnétique.

Il serait facile de montrer que tous ces faits sont encore la conséquence de l'hypothèse d'Euler et de la rotation de l'axe magnétique, mais je me contenterai de dire quelques mots des principales propriétés de l'*équateur magnétique.*

La figure ci-après *(fig. 5)* représente la sphère terrestre; EE' y figure l'équateur géographique; SS', le grand cercle de symétrie des courbes isogoniques, qui est perpendiculaire à l'axe magnétique $\pi\pi'$; $\varepsilon\varepsilon'$, un petit cercle parallèle au cercle de symétrie SS', et passant à égale distance des foyers π et π' de l'axe magnétique; T est le centre de la sphère.

Les points M du cercle $\varepsilon\varepsilon'$ étant tous situés dans un plan perpendiculaire à $\pi\pi'$, qui passe par le milieu de cet axe, l'aiguille d'inclinaison s'y trouve partout parallèle à l'axe magnétique, et par conséquent perpendiculaire au grand cercle de symétrie SS'; son

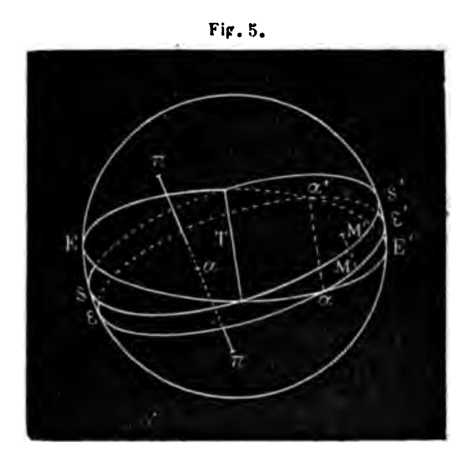
s'éloignera du corps magnétique, l'équilibre ne s'établira que lorsque l'aiguille se trouvera dans un plan passant par le centre C.

Si l'aiguille n'était pas soustraite à l'action magnétique du globe, elle s'écarterait du méridien magnétique et se tiendrait en équilibre dans une position intermédiaire au méridien magnétique et à la direction *a* C.

L'action d'un corps magnétique hétérogène sur l'aiguille aimantée peut se déduire des considérations qui précèdent. Dans ce cas, le centre d'activité C varie avec la position de l'aiguille.

prolongement coupe donc la sphère terrestre en un point M', symétrique de M par rapport à SS', et son extrémité boréale plonge au dessous du plan tangent en M, c'est à dire de l'horizon de ce lieu.

Fig. 5.



Il en résulte que l'équateur magnétique est entièrement situé au sud du cercle $\varepsilon\varepsilon'$ et que ses propriétés *essentielles* concordent rigoureusement avec celles qu'indique l'observation. Comme pour les isogoniques, les divergences de détail s'expliquent facilement par la constitution magnétique de la croûte terrestre.

Il me semble d'ailleurs inutile d'insister sur les conclusions suivantes, que l'observation confirme et qui sont la conséquence pour ainsi dire immédiate des conditions du problème :

1° Il ne peut y avoir de parallélisme absolu, ni entre les diverses lignes isocliniques, ni entre l'équateur de symétrie et l'équateur magnétique ;

2° Les lignes isocliniques ne sont pas des cercles de la sphère terrestre, mais des courbes gauches dont le plan moyen est oblique à l'axe magnétique ;

3° L'*équateur magnétique* n'étant pas un grand cercle de la sphère, le milieu *a* de l'axe $\pi\pi'$ n'est pas dans le plan SS' de symétrie, mais au dessous de ce plan, à une distance qui est *fonction de l'écart existant entre la ligne sans inclinaison et la courbe de symétrie des lignes d'égale déclinaison.*

Intensité. Dans l'étude du magnétisme terrestre, la connaissance des variations angulaires de l'aiguille aimantée ne suffit pas ; il faut y joindre celle des variations de l'intensité. On sait, depuis longtemps déjà, que cet élément du magnétisme terrestre varie beaucoup d'un lieu à un autre, même quelquefois très voisin, de telle sorte

que deux courbes consécutives d'égale intensité limitent une zone où l'intensité absolue varie dans des limites assez larges. Ce fait trouve son explication naturelle dans la forme irrégulière du sphéroïde terrestre, et dans les actions magnétiques que son écorce exerce sur l'aiguille aimantée.

Les faits principaux auxquels l'observation de l'intensité a donné lieu sont les suivants :

L'intensité du magnétisme est *minimum* vers l'équateur magnétique; elle croît à mesure qu'on marche vers les pôles.

Dans chaque hémisphère existent deux points d'intensité *maxima;* ces points sont de force inégale.

L'*équateur dynamique,* ou ligne des ondulations magnétiques, qui lie, sur chaque méridien, les points de la plus faible intensité, ne coïncide ni avec l'équateur géographique, ni avec l'équateur magnétique.

L'intensité magnétique est *plus grande* dans les régions polaires de l'hémisphère austral que dans celles de l'hémisphère boréal.

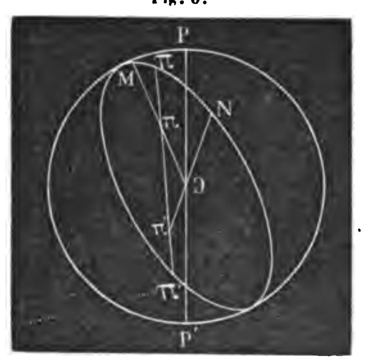
Peu de mots suffiront pour établir qu'ici encore la concordance est parfaite entre la théorie et l'observation.

Si l'on se reporte à la figure 5, on reconnaît que, sur chaque méridien, le point de plus faible intensité est celui qui appartient au cercle $\varepsilon\varepsilon'$, et par conséquent que cette ligne est l'*équateur dynamique;* ce cercle ne peut évidemment coïncider ni *avec l'équateur géographique* EE', ni *avec l'équateur magnétique qui est entièrement au sud du cerle* $\varepsilon\varepsilon'$. Il est facile de comprendre d'ailleurs que la régularité des relations de ces lignes entre elles peut être considérablement modifiée par les attractions locales.

A partir de l'*équateur magnétique,* que l'on marche, soit vers le Nord, soit vers le Sud, l'intensité du magnétisme terrestre doit en général, mais non partout, aller en croissant. Joignons, en effet *(fig. 6),* le centre de la Terre aux centres boréal π et austral π' d'activité magnétique de l'intérieur du globe; appelons M, le point où le rayon πC prolongé coupe la surface de l'hémisphère boréal, et N, le point de cette même surface, où aboutit le prolongement du rayon π'C. Le point M est évidemment plus fortement influencé par le foyer π que les points circonvoisins, et l'action répulsive décroissante du foyer π' ne modifie pas la position de ce maximum. Inversement une aiguille d'inclinaison, installée en N, étant moins influencée par le foyer π' que les lieux environnants, puisque π'N est le maximum de distance de ce foyer à la surface de la sphère, entre Π et le point N se trouvera une sorte de second maximum, mais plus faible que celui du point M. Pareil

raisonnement s'appliquant à l'hémisphère austral, ***il doit donc réellement exister, dans chaque hémisphère,*** ainsi que l'indique l'observation, ***deux points d'intensité maxima, et l'intensité doit être à l'un plus forte qu'elle ne l'est à l'autre.***

Fig. 6.



L'observation ayant démontré que l'équateur magnétique est situé au sud de l'équateur de symétrie des courbes isogoniques, et que la partie la plus grande de son contour est dans l'hémisphère austral du globe terrestre, on est en droit de conclure *(fig. 5)* que le milieu a de l'axe $\pi\pi'$, qui joint les deux foyers magnétiques, est situé au sud de l'équateur géographique EE'. Le foyer d'activité austral π' est donc plus rapproché des régions polaires australes que le foyer boréal π ne l'est des régions polaires boréales, et, par conséquent, le magnétisme terrestre doit avoir dans ces dernières régions une intensité moindre que dans celles-là.

Avant de terminer, je ferai une dernière et importante observation.

Dans l'hémisphère boréal, l'aiguille d'inclinaison est verticale en M *(fig. 6)*, ou, pour être plus exact, en un lieu situé plus au nord de ce point dans le plan d'attraction magnétique, l'influence du foyer austral π' ayant pour effet de relever vers l'horizontale le pôle nord de l'aiguille. C'est ce point, voisin de M, qu'on appelle habituellement ***pôle magnétique boréal;*** or, ce point est essentiellement distinct de l'intersection de l'axe magnétique $\Pi\Pi'$ avec la surface du globe, ***où se croisent les courbes isogoniques et les méridiens magnétiques.*** C'est donc par erreur qu'on fait passer ces lignes par les points polaires, où la ligne d'inclinaison est verticale, et cette erreur suffit pour expliquer la forme si anormale que, aux environs de ces points, certaines courbes isogoniques et plusieurs méridiens magnétiques présentent, en général, dans les cartes.

Conclusion. Trois conséquences essentielles sont à déduire de l'exposé très succinct et nécessairement fort incomplet que je viens de faire :

1° Les phénomènes du magnétisme terrestre, *considéré au point de vue exclusif de ses variations séculaires,* sont le résultat de deux actions simultanées : l'une, variable, agissant sur l'aiguille aimantée, comme le ferait un aimant, dont l'axe polaire, dirigé suivant une corde de la sphère et dans un plan ne passant point par l'axe de rotation, décrirait autour de ce dernier une surface réglée du second degré; l'autre, constante, s'exerçant en chaque lieu sur les pôles de l'aiguille aimantée, comme si elle était la résultante de toutes les forces magnétiques inhérentes à la constitution de l'écorce solide du globe.

La première de ces actions détermine les traits généraux des phénomènes magnétiques terrestres, tels que la rotation de tout le système des courbes magnétiques de l'Est à l'Ouest; l'existence nécessaire de deux pôles magnétiques ou points de convergence des lignes isogoniques, ainsi que celle de deux points d'intensité maxima dans chaque hémisphère; l'existence simultanée de trois équateurs magnétiques, savoir : l'équateur dynamique, l'équateur de symétrie des lignes isogoniques, et l'équateur magnétique proprement dit ou ligne sans inclinaison, tous trois différant entre eux ainsi que de l'équateur géographique, etc.

La seconde action agit comme force perturbatrice; c'est elle qui dénature les lois normales du magnétisme terrestre, et donne aux courbes magnétiques les formes souvent irrégulières et parfois si bizarres, qui, de tous temps, ont dérouté les observateurs.

2° La boussole d'inclinaison, telle qu'on la construit aujourd'hui, ne donne pas les valeurs exactes de l'inclinaison et de l'intensité magnétiques. Cet appareil est à modifier de façon qu'il puisse donner, en même temps que l'inclinaison *dans le plan d'attraction magnétique,* l'angle que ce plan fait avec l'horizon.

3° Les coordonnées du magnétisme terrestre sont au nombre de *quatre :* une coordonnée linéaire, qui est l'*intensité;* trois coordonnées angulaires, qui sont la *déclinaison,* l'*inclinaison du plan d'attraction sur le plan de l'horizon*, l'*inclinaison sur l'horizontale de l'aiguille aimantée dans le plan d'attraction.*

Si l'on admet (ce que j'espère pouvoir bientôt démontrer expérimentalement) que le siége de la partie variable du magnétisme terrestre réside dans le noyau fluide de la Terre, la discussion des variations des coordonnées magnétiques conduit encore aux conséquences suivantes :

L'écorce solide du globe et la masse fluide interne sont deux corps indépendants qui tournent librement l'un dans l'autre. Dans leur ensemble, ils obéissent aux lois astronomiques connues; l'écorce terrestre est soumise aux mêmes lois, mais le noyau éprouve, dans l'intérieur de la Terre, un double mouvement : l'un de translation, perpendiculaire à l'axe de rotation du globe; l'autre de rotation autour de l'axe magnétique. Le mouvement de translation autour de l'axe de rotation terrestre s'effectue en vingt-quatre heures, avec rétrogradation lente des nœuds et nutation de l'orbite; en conséquence, l'axe magnétique se déplace graduellement dans un sens contraire à celui de la rotation terrestre, et c'est à ces variations de position que correspondent les variations à longue période des forces magnétiques du globe.

Dans une prochaine communication, j'exposerai les résultats auxquels j'ai été conduit relativement aux origines mêmes du magnétisme terrestre, aux variations diurnes, horaires et accidentelles qu'il éprouve et à la constitution magnétique des corps planétaires qui constituent le système solaire. »

— M. LUZUN montre à la Société des échantillons de silex taillés, provenant de la grotte de Bruniquel.

— Publications reçues :

Mémoires de l'Académie impériale des Sciences, Arts et Belles-Lettres de CAEN. Année 1869. — In-8°.

Nouvelles Annales de Mathématiques. 2e série, t. VIII, juillet 1869. PARIS. — In-8°.

Bullettino... Bulletin de Bibliographie et d'Histoire des Sciences mathématiques et physiques; par *B. Boncompagni.* T. II, février 1869. ROME. — In-4°.

Mémoires et documents publiés par la Société d'Agriculture, d'Archéologie et d'Histoire naturelle du département de la Manche. T. I (2e série), II et III. 1857-68. SAINT-LÔ. — In-8°.

Mémoires sur l'histoire du Cotentin, par Toustain de Billy. Première partie, 1re livraison. SAINT-LÔ, 1864. — In-8°.

E. Delfortrie : *Description d'une mâchoire du* Squalodon Grateloupi. BORDEAUX, 1869. In-8°.

Séance du 5 août 1869. — M. PEREZ entretient la Société de ses recherches sur la génération des Gastéropodes, faisant suite au travail qu'il a communiqué dans la séance du 7 janvier dernier. Le Mémoire que M. Perez est en train de rédiger sur ce sujet sera imprimé dans le Recueil de la Société.

— M. LUZUN lit un travail sur un cas remarquable d'acéphalie

qui s'est présenté dernièrement à Bordeaux, et qu'il a pu étudier avec détail. Cette étude paraîtra dans les *Mémoires* de la Société.

— M. Baudrimont communique à la Société le travail qu'il vient de faire sur la question si importante de l'envasement progressif de la Garonne depuis Bordeaux jusqu'à la mer. On est aujourd'hui très préoccupé de ce fait, qui peut porter un grand préjudice au commerce bordelais ou même l'anéantir complètement; et il faut avouer que les travaux exécutés jusqu'à ce jour pour y porter remède ont été peu utiles, sinon nuisibles.

Le travail de M. Baudrimont se divise en trois parties. Dans la première, il examine la question de l'envasement comme un problème à résoudre, et il en pose les conditions indispensables, telles que l'origine de la vase, sa nature, la quantité que les eaux en contiennent, le volume de ces eaux, leur vitesse, etc. Il insiste surtout sur les effets du flux et du reflux, ainsi que sur l'irruption des eaux de la Dordogne dans le bassin de la Gironde, qui apporte un obstacle à l'écoulement des eaux de la Garonne, le rend même nul à l'époque où le flux est à son maximum, et favorise le dépôt de la matière vaseuse.

Dans une deuxième partie, M. Baudrimont, après avoir rassemblé les faits connus relatifs à l'envasement, tels que la formation des *palus* en général, et en particulier de ceux de Queyries, situés entre la Garonne et la butte de Cenon, la réunion d'une île au continent en face de Macau, le projet d'établissement d'une usine hydraulique dans l'emplacement de la fabrique de porcelaine de MM. Vieillard et Cie, projet qui n'a pu être mis à exécution, parce que le canal et le bassin se sont rapidement remplis de vase. Il en conclut que les travaux d'endiguement ne peuvent avoir un résultat avantageux.

Dans la dernière partie, examinant la question de l'enlèvement des vases, il fait remarquer qu'elles pourraient être éminemment utiles pour l'amélioration du sol des Landes. Il donne un aperçu des moyens qui pourraient être employés pour atteindre ce but, et il insiste surtout sur la création de chemins de fer mobiles et même de chemins de bois.

Si le travail dont il a posé les bases était exécuté, on pourrait calculer la quantité de vase qui est apportée annuellement par le haut de la rivière, celle qui est entraînée dans la Gironde et jusqu'à la mer, et l'on aurait ainsi un aperçu de la quantité de vase à enlever annuellement pour entretenir les passes dans un état convenable.

— M. Jeannel avait étudié lui même cette question, et imaginé

un procédé qui devait curer convenablement la rivière. En imitation de ce qui se fait dans les égoûts collecteurs de Paris, où une vanne mobile entraîne les boues en les poussant devant elle, il pensait qu'une espèce de grande vanne flottante, maintenue en travers du fleuve à une profondeur suffisante, et entraînée par le courant du jusant, eût pu pousser les vases devant elle et les conduire ainsi jusqu'à la mer. Le flot eût ramené la vanne flottante qui aurait recommencé son mouvement de descente et de curage à la marée suivante. L'auteur de ce projet le soumit à M. Fargue, ingénieur des ponts et chaussées à Langon, qui s'est beaucoup occupé de cette question. M. Fargue répondit que le procédé avait été essayé, et n'avait donné que de mauvais résultats, parce que le lit de la rivière n'a pas la régularité de section d'un canal maçonné, que la vanne a nécessairement une section beaucoup moindre, et qu'alors les vases, au lieu d'être entraînées, s'ouvrent en quelque sorte pour laisser passer l'appareil, et retombent ensuite à leur place primitive. Le dragage lui-même ne fait, à cause de la fluidité de la matière, qu'amener un appel plus rapide des vases d'amont. Suivant M. Fargue, la meilleure méthode à employer consisterait dans une direction convenable à donner au cours du fleuve, et aussi dans la forme de la section.

— M. Glotin fait observer que le régime de l'eau, la distance des rives et la forme de la section ont certainement une grande influence dans les cas ordinaires. Mais il s'agit pour le fleuve girondin d'un cas particulier, à cause du double courant de flot et de jusant. Le courant de flot a été modifié et certainement diminué par les gains faits sur la rivière tout le long de ses rives. Le bassin est moins vaste, l'appel moins grand, le courant moins fort.

— Publications reçues :

Zwanzigster... Vingtième Bulletin de la Société d'Histoire naturelle d'Augsbourg. 1869. — In-8°.

Monatsbericht... Compte rendu mensuel de l'Académie royale des Sciences de Berlin. Avril 1869. — In-8°.

Journal de Médecine de Bordeaux. Juillet 1869. — In-8°.

L'Union médicale de la Gironde. Juillet 1869. Bordeaux. — In-8°.

Journal d'Éducation, par M. Clouzet aîné. 20e année, n° 10, août 1869. Bordeaux. — In-8°.

Mémoires de la Société impériale des Sciences naturelles de Cherbourg. T. XIV (2e série, t. IV). 1868. — Gr. in-8°.

Proceedings... Comptes rendus de la Société Royale d'Édimbourg. 1867-68. — In-8°.

Transactions... Actes de la Société Royale d'ÉDIMBOURG. T. XXV, 1re partie, 1867-68. — In-4°.

Abhandlungen.. Mémoires de la Société des Naturalistes de HALLE. T. X, cah. 3 et 4. 1868. — In-4°.

Atti... Actes de la Société Italienne des Sciences naturelles. T. XI, fasc. I, II, III. MILAN, 1868-69. — In-8°.

Bulletin de la Société impériale des Naturalistes de MOSCOU. Année 1868, n° 2. — In-8°.

Sitzungsberichte... Comptes rendus des séances de l'Académie Royale des Sciences de MUNICH. Année 1868, t. II, cah. 2, 3, 4. Année 1869, t. 1, cah. 1 et 2. — In-8°.

— Envois de l'Académie des Sciences de MUNICH : — BISCHOFF : *Les grandes circonvolutions du cerveau humain.* In-4°. — GUMBEL : *Sur la formation procène ou crétacée du N.-O. de la Bavière.* In-4°. — VOGEL : *Expériences sur la vaporisation de l'eau, etc.* In-4°. *Éloge de H.-A. v. Vogel.* In-8°. — VOIT : *Théorie de la nutrition des organismes animaux.* In-4°.

Bulletin mensuel de la Société Chimique de PARIS. Août 1869. — In-8°.

Bulletin de l'Académie impériale des Sciences de SAINT-PÉTERSBOURG. T. XIII, nos 4 et 5. 1869. — Gr. in-4°.

Atti... Actes de l'Institut Royal Vénitien. T. XIV, 3e série, 8e livraison. VENISE, 1869. — In-8°.

— Envois de M. le prince BONCOMPAGNI : — FORTI : *Sur la vie et les travaux de Lagrange.* 2e éd. In-8°. — TORTOLINI : *Solution d'un problème relatif aux équations du 3e et du 4e degré.* In-4°. *Sur un nouveau système de variables, etc.* In-4°.

RAPPORT MÉTHODIQUE

SUR LES

PROGRÈS DE LA CHIMIE ORGANIQUE PURE

EN 1868

AVEC QUELQUES DÉTAILS SUR LA MARCHE DE LA CHIMIE PHYSIOLOGIQUE;

PAR LE Dr MICÉ

Professeur à l'École de Médecine de Bordeaux.

La Société des Sciences Physiques et Naturelles a bien voulu m'engager à publier les résumés de chimie organique contemporaine que j'expose au tableau dans la plupart des séances générales.

Un tel travail ne peut être utile qu'à la condition d'être méthodique et de ne contenir que ce qu'un professeur de Faculté peut exposer, de mémoire, dans ses cours. Ainsi conçu, il permettra au savant occupé par des travaux spéculatifs et professionnels, de se tenir sans trop de peine au courant d'une science dont il est actuellement difficile de suivre les progrès au milieu de la variété des notations et des nomenclatures usitées dans les divers pays. Ainsi conçu, il ne fera pas double emploi avec les Bulletins de Sociétés, avec les Annales et autres Recueils, qui contiennent tous les détails des Mémoires (les caractères de tous les sels d'un acide, par exemple), constituant par leur ensemble le grand livre de la Science chimique.

Les travaux originaux resteront donc le *vade mecum* du chercheur ou du préparateur de cours. Nous serions heureux que les rapports annuels dont nous commençons aujourd'hui la publication fussent assez ordonnés, d'une part, assez concis et et pourtant assez détaillés, d'autre part, pour devenir le *vade mecum* du professeur de haut enseignement.

Nous nous proposons d'étendre l'an prochain à la chimie entière l'essai taxonomique que nous tentons aujourd'hui pour celle de ses branches dont il est le plus difficile d'embrasser les éléments dans une vaste synthèse. Nous faisons, dans ce but, un appel aux savants qui nous feront l'honneur de nous lire, les priant de nous adresser leurs publications et les ouvrages scientifiques à la disposition desquels ils pourraient avoir quelque droit.

M. Wurtz et ses collaborateurs sont en train d'édifier un vrai monument à la science chimique actuelle. Le Rapport de M. Dumas, que va publier le Ministère de l'Instruction publique, mettra aussi à jour l'inventaire des faits connus. Entre cette littérature scientifique à longue période et les publications mensuelles et forcément décousues, il m'a semblé qu'il y avait place marquée pour un bilan annuel et régulier des faits nouveaux, perpétuant d'année en année l'œuvre des grands maîtres plus haut cités, et qui, s'il paraît désormais en janvier ou février, comme je le désire, arrivera à son adresse avant que les hommes spéciaux auxquels il est destiné soient assez avancés dans leurs cours pour n'en pouvoir plus, au besoin, changer l'économie.

C'est un devoir pour nous de ne pas terminer cette courte introduction sans remercier M. Alexandre, pharmacien, membre de la Société chimique de Paris, de la complaisance avec laquelle il a mis à notre disposition son importante collection de publications spéciales. Nous devons également mentionner l'accueil empressé que nous avons reçu à la Bibliothèque de la Faculté des Sciences de Bordeaux.

POIDS ATOMIQUES.

Sb — 121.	Cl — 35,5.	Ma — 24.	K — 39.
Ag — 108.	Cr — 52,4.	Mn — 55.	Si — 28.
As — 75.	Cu — 63,5.	Hg — 200.	Na — 23.
A — 14.	Sn — 117.	Au — 197.	S — 32.
Ba — 137.	Fe — 56.	O — 16.	Zn — 65.
Br — 80.	Fl — 19.	P — 31.	
Ca — 40.	H — 1.	Pt — 198.	
C — 12.	I — 127.	Pb — 207.	

ABRÉVIATIONS.

B., Bulletin de la Société chimique de Paris.
C.-r., Comptes-rendus de l'Académie des Sciences de Paris.
Revue Nicklès, Revue des travaux de chimie publiés à l'étranger, par Nicklès. Ex *Journal de Pharmacie et de Chimie,* année 1868.
Mon. sc., Moniteur scientifique du Dr Quesneville.
Ann. ch. et ph., Annales de chimie et de physique.
PF., chimie de Pelouze et de M. Frémy, 3e édition.
68, année 1868.
p., page.
art., article.
ch., chapitre.
ex., exemple.
ac., acide.
Ω *(Notation de M. Baudrimont),* le poids atomique d'un Oxoïde quelconque (O, S, Se, Te).
Xλ *(id.),* le poids atomique d'un Chloroïde quelconque (Fl, Cl, Br, I, et souvent Cy).
Δ *(id.),* poids atomique d'un métal ou d'un radical métallique quelconque, supposé monatomique.
(Nob.), signe spécial des noms dont l'introduction dans la science nous aura paru assez utile pour nous décider à les créer, malgré notre répugnance habituelle pour les néologismes.
R′, radical monatomique quelconque, positif ou négatif.
R″, radical diatomique id.
R‴, radical triatomique id. etc.

L'histoire des corps classés peut (et doit au besoin) être exposée, soit à propos des Séries, soit à propos des Familles, dont ils font partie. Nous nous sommes déterminé pour le choix de l'une ou de l'autre de ces deux places, d'après le désir de mutiler le moins possible les Mémoires, et d'en exposer les résultats de la façon la plus générale. Mais une table alphabétique des matières permettra de retrouver, sans tâtonnements, tout ce qui concerne un groupe ou un corps, et nous profiterons de la confection de cette table pour définir les termes ou les noms dont la vulgarisation ne nous paraîtrait point encore suffisamment établie.

Notre travail sera donc divisé en trois grands livres :

1° Corps homologues ou Séries;

2° Corps isologues ou Condensations ;

3° Corps à classer.

LIVRE I.

CORPS HOMOLOGUES OU SÉRIES.

PROGRAMME.

Chapitre VI. — *Essences de Reine des prés, Coumarines, Acides coumariques.*

Chapitre VII. — *Acides sulfo-conjugués.*
Art. 1. — Acides organiques sulfurés en général.
Art. 2. — Dérivés sulfoniqués des carbures absolument saturés.
Art. 3. — Dérivés sulfoniqués des alcools normaux.
Art. 4. — Dérivés sulfoniqués et sulfiniqués des carbures relativement saturés.
Art. 5. — Dérivés sulfoniqués des phénols.

Chapitre VIII.— *Tannins et Glycosides en général.*

Chapitre IX. — *Chimie du Marronnier d'Inde.*

Chapitre X. — *Composés azotés.*
Art. 1. — Matières organiques azotées en général.
Art. 2. — Éthers nitriques.
Art. 3. — Composés cyaniques et leurs isomères du type ammoniaque.
Art. 4. — Série chinolique.
Art. 5. — Série des Narcotines et des Méconines [1].
Art. 6. — Série des Névrines.
Art. 7. — Urées à radicaux négatifs.
Art. 8. — Polyurées.
Art. 9. — Glycocolles.
Art. 10. — Série hippurique.
Art. 11. — Bases musculaires.

[1] Bien que les Méconines ne soient pas azotées (petite exception dans la classification).

CHAPITRE I.

GÉNÉRALITÉS SUR L'HOMOLOGIE.

Nous diviserons ce chapitre en deux articles, dont le premier traitera d'un point fort intéressant qui a été abordé plus particulièrement cette année, alors que le second exposera des résultats publiés en 1867, mais que nous croyons exceptionnellement devoir signaler ici à cause de leur grande généralité et de la vérification que nous avons pu faire dans des cas nouveaux de quelques-uns des faits généraux signalés par l'auteur.

ART. 1er. — De l'homologie vis à vis du réactif vivant.

MM. Jolyet et André Cahours (*C.-r.*, 1er juin 68, p. 1131) se demandent si les corps homologues ont des propriétés physiologiques toujours comparables, ne différant, par ex., les unes des autres que par le degré.

La réponse est négative, au moins pour l'aniline et la méthylaniline, qui ont été comparées dans l'action exercée par elles sur les grenouilles qui les inhalent : alors que l'aniline excite les centres nerveux, comme le montrent les convulsions cloniques qu'elle produit, la méthylaniline stupéfie ces mêmes centres, agissant spécialement sur la motricité à la façon du curare, c'est à dire suspendant d'abord les mouvements volontaires, puis ceux de la respiration.

La réponse est également négative (*C. r.*, 2 nov. 68, p. 904) pour l'iodhydrate de strychnine ou iodure de strychnium, comparé aux iodures de méthyl, d'éthylstrychnium qu'il fournit en se combinant avec les iodures de méthyle, d'éthyle. Alors que l'iodure de strychnium agit comme la strychnine, ses homologues supérieurs [1] semblent agir sur les grenouilles (sauf

[1] Que MM. Crum, Brown et Fraser, avant MM. Jolyet et Cahours (*C.-r.*, 30 nov. 68, p. 1108), ont eu l'idée de lui comparer.

quelques convulsions vraiment strychniques) à la façon du curare, — et s'ils excitent le pouvoir réflexe chez les chiens, ce n'est que faiblement, à de longs intervalles, à des doses relativement énormes et sans occasionner la mort.

— Toutefois, si les effets physiologiques varient, les modifications chimiques opérées par le réactif vivant sont souvent de même ordre, témoins les divers acides glycocollés obtenus par le passage des acides ou des carbures saturés de la série aromatique, au travers de l'économie animale.

On sait que l'acide benzoïque, par son passage dans l'économie, se change en acide hippurique ou glycocolbenzoïque. L'acide chlorobenzoïque se change, de même, en acide glycocolbenzoïque chloré ou acide chlorhippurique, lequel acide est identique à celui obtenu par l'action du Cl sur l'ac. hippurique. — L'acide amygdalique, $C_{20} H_{26} O_{12}$ (produit par alcalis sur amygdaline), se convertit de même en acide hippurique, et cela se conçoit, puisque, par oxydation, cet acide se change en essence d'amandes amères, acide formique et *ac. benzoïque.* — L'acide cinnamique $C_9 H_8 O_2$ (acide d'allylol) devient aussi acide hippurique, et la théorie aurait pu prévoir aussi ce fait, puisqu'on sait que, par oxydation (oxydation par alcalis), l'acide cinnamique, comme tous les acides d'allylols, se dédouble en acide acétique et acide monatomique à 2O (acide benzoïque dans l'espèce) inférieur de deux rangs. Toujours l'économie agissant comme foyer!

L'acide anisique, $C_8 H_8 O_3$ (qu'on peut considérer comme acide du glycol toluique), par son passage à travers l'économie, se change en *acide glycocolanisique* ou *anisurique :*

$$\underbrace{C_8 H_8 O_3}_{\text{Ac. anisique.}} + \underbrace{C_2 H_5 AO_2}_{\text{Sucre de gélatine.}} = H_2 O + \underbrace{C_{10} H_{11} AO_4}_{\text{Ac. anisurique.}}.$$

De ces faits, découverts par MM. Graëbe et Schultzen (*B.,* 68, mars, p. 243), et qui montrent l'importance du rôle du glycocolle dans la constitution de l'acide spécial de l'urine, on peut

rapprocher la découverte faite par M. Strecker [1], qui montre que l'acide urique des carnivores et des omnivores n'échappe pas à cette loi générale d'être un composé de glycocolle.

Ce que nous venons de voir chez les acides aromatiques existe aussi chez les carbures relativement saturés : les homologues de la benzine se retrouvent dans l'urine à l'état d'acides glycocollés correspondants à l'acide aromatique fourni par chacun d'eux (voir art. 5 du ch. II). La benzine elle-même n'est pas à signaler ici, car elle ne fournit pas, par oxydation, d'acide comparable au benzoïque, par exemple.

Art. 2. — Action générale des hydracides sur les corps du type de l'eau.

Nous disons *générale*, et non pas *universelle*, parce que les acides hydratés font exception à cette loi, découverte par M. Gal (*Ann. ch. et ph.*, janv. 67). Voyons d'abord l'énoncé de la loi; nous en présenterons ensuite des exemples généraux fort nombreux.

Les acides chloroïdhydriques réagissent (sous la pression ordinaire, ou bien dans des tubes scellés) *chimiquement et de la même façon sur tous les corps du type eau dont un atome d'H est remplacé par un radical métallique, ou dont chacun des deux atomes d'H est remplacé par un radical métallique ou métalloïdique : il y a réciproque substitution entre l'H de l'hydracide et le radical métallique.*

(A) *Cas d'un seul équivalent d'H remplacé dans le type* $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Omega$.

1° Action de Xλ H sur potasse ou soude :

$$\left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}O+\left.\begin{matrix}X\lambda\\H\end{matrix}\right\}=\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O+\left.\begin{matrix}X\lambda\\K\end{matrix}\right\}.$$

1° *bis*. Action de XλH sur sulfhydrates de sulfures :

$$\left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}S+\left.\begin{matrix}X\lambda\\H\end{matrix}\right\}=\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S+\left.\begin{matrix}X\lambda\\K\end{matrix}\right\}.$$

[1] Voir art. 9 du chapitre X du même livre I.

2° Action de XλH sur alcools (préparation des éthers à XλH) :

$$\left.\begin{matrix}H\\(C_n H_{2n+1})'\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}X\lambda\\H\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}X\lambda\\(C_n H_{2n+1})'\end{matrix}\right\}.$$

2° *bis*. Action de XλH sur mercaptans : M. Cahours a montré, dans ce cas, la production d'un composé XλS $(C_n H_{2n+1})'_2$. Mais, ce composé se produisant aussi (M. Cahours) dès que l'éther chloroïdhydrique d'une condensation se trouve en présence du mercaptan correspondant [il y a alors soudure des trois radicaux, qui sont équilibrés par 1S et 1Xλ : HS $(C_n H_{2n+1})'$ + 2Xλ $(C_n H_{2n+1})'$ = XλS $(C_n H_{2n+1})'_2$ + XλH], on peut admettre les deux temps suivants dans la réaction :

1er temps : $\left.\begin{matrix}H\\(C_n H_{2n+1})'\end{matrix}\right\} S + \left.\begin{matrix}X\lambda\\H\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} S + \left.\begin{matrix}X\lambda\\(C_n H_{2n+1})'\end{matrix}\right\}$;

2e t.: HS $(C_n H_{2n+1})'$ + 2Xλ $(C_n H_{2n+1})'$ = XλS $(C_n H_{2n+1})'_2$ + XλH;

et alors le premier temps est la réalisation du fait général que nous sommes en train de développer.

(B) *Cas des deux atomes d'H remplacés dans le type* $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Omega$.

(a) *Les deux H remplacés par radical métallique :*

1° Action de XλH sur soude anhydre obtenue par combinaison des poids voulus de sodium et d'O sec :

$$\left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}X\lambda\\H\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}X\lambda\\Na\end{matrix}\right\};$$

$$\left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}X\lambda_2\\H_2\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}X\lambda_2\\Na_2\end{matrix}\right\}.$$

1° *bis*. Action de XλH sur monosulfure de sodium :

$$\left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\} S + \left.\begin{matrix}X\lambda\\H\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\} S + \left.\begin{matrix}X\lambda\\Na\end{matrix}\right\};$$

$$\left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\} S + \left.\begin{matrix}X\lambda_2\\H_2\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} S + \left.\begin{matrix}X\lambda_2\\Na_2\end{matrix}\right\}.$$

2° Action de XλH sur éthers simples :

$$\left.\begin{matrix}(C_n H_{2n+1})'\\(C_n H_{2n+1})'\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}X\lambda\\H\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}(C_n H_{2n+1})'\\H\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}X\lambda\\(C_n H_{2n+1})'\end{matrix}\right\};$$

$$\left.\begin{matrix}(C_n H_{2n+1})'\\(C_n H_{2n+1})'\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}X\lambda_2\\H_2\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}X\lambda_2\\(C_n H_{2n+1})'_2\end{matrix}\right\}.$$

2° *bis*. Action de XλH sur éthers sulfhydriques : M. Cahours a montré, dans ce cas, la production d'un composé $X\lambda S\,(C_n H_{2n+1})'_3$ identique à celui obtenu par l'action des hydracides sur les mercaptans. Mais ce composé se produisant aussi (M. Cahours) dès que l'éther chloroïdhydrique d'une condensation se trouve en présence de l'éther sulfhydrique correspondant [il y a alors combinaison intégrale : $S\,(C_n H_{2n+1})'_2 + X\lambda\,(C_n H_{2n+1})' = X\lambda S\,(C_n H_{2n+1})'_3$], on peut admettre les deux temps suivants dans la réaction :

1er temps : $\left.\begin{matrix}(C_n H_{2n+1})' \\ (C_n H_{2n+1})'\end{matrix}\right\} S + \left.\begin{matrix}X\lambda \\ H\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}(C_n C_{2n+1})' \\ H\end{matrix}\right\} S + \left.\begin{matrix}X\lambda \\ (C_n H_{2n+1})'\end{matrix}\right\};$

2e temps : $S\,(C_n H_{2n+1})'_2 + X\lambda\,(C_n H_{2n+1})' = X\lambda S\,(C_n H_{2n+1})'_3;$

et alors le 1er temps est la réalisation, dans le cas d'un seul XλH, du fait général que nous sommes en train de développer.

L'existence du composé à 3 $C_n H_{2n+1}$ est probablement cause, par la réaction secondaire qu'elle détermine dès que la réaction principale est commencée, de l'impossibilité de vérifier la réaction suivante :

$$\left.\begin{matrix}(C_n H_{2n+1})' \\ (C_n H_{2n+1})'\end{matrix}\right\} S + \left.\begin{matrix}X\lambda_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\} S + \left.\begin{matrix}X\lambda_2 \\ (C_n H_{2n+1})'_2\end{matrix}\right\},$$

qui est très probablement aussi une manière de représenter le 1er temps du phénomène, et qui correspond à l'action de deux molécules d'hydracide.

(b) *Les deux H remplacés par radical métalloïdique :* ClH est absorbé par l'acide sulfurique anhydre; on a liquide incolore, fumant à l'air, attirant promptement l'humidité et dégageant ClH (Pelouze et M. Frémy). — N'est-ce pas $\left.\begin{matrix}SO_2 \\ SO_2\end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix}X\lambda_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}SO_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix}X\lambda_2 \\ SO_2\end{matrix}\right\}$? — Dans tous les cas, M. Gal (*Ann. ch. et ph.*, 3e série, LXVI, 187) a, en chimie organique, démontré que :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C_n H_{2n-1} O)' \\ (C_n H_{2n-1} O)'\end{matrix}\right\} O}_{\text{Ac. organique anhydre.}} + \left.\begin{matrix}X\lambda \\ H\end{matrix}\right\} = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_n H_{2n-1} O)' \\ H\end{matrix}\right\} O}_{\text{Même acide hydraté.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}X\lambda \\ (C_n H_{2n-1} O)'\end{matrix}\right\}}_{\text{Chloroïdure du radical d'acide.}}.$$

Ici, exceptionnellement, Xλ a changé son H contre un radical négatif, mais parce qu'il n'y a aucun radical positif dans le type eau.

(c) ***Un H remplacé par radical métalloïdique et un par radical métallique :*** Quatre cas : les deux radicaux minéraux, le métallique minéral et le métalloïdique organique, le métallique organique et le métalloïdique minéral, enfin les deux organiques :

1° Formation de l'eau régale par Cl H et un azotate, par suite de :

$$\left.\begin{matrix} AO_2 \\ K \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} X\lambda \\ H \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} AO_2 \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} X\lambda \\ K \end{matrix}\right\}.$$

2° Reconnaissance d'un acétate par Cl H (réaction que j'ai vérifiée) :

$$\left.\begin{matrix} (C_nH_{2n-1}O)' \\ Na \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} X\lambda \\ H \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} (C_nH_{2n-1}O)' \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} X\lambda \\ Na \end{matrix}\right\}.$$

3° Action de Br H (le XλH le plus employé par M. Gal, à cause de sa stabilité moyenne) sur l'éther azotique :

$$\left.\begin{matrix} AO_2 \\ (C_nH_{2n+1})' \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} X\lambda \\ H \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} AO_2 \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} X\lambda \\ (C_nH_{2n+1})' \end{matrix}\right\} \text{(M. Gal).}$$

4° Action de Br H sur l'éther acétique (MM. Kraffts) :

$$\left.\begin{matrix} (C_nH_{2n-1}O)' \\ (C_nH_{2n+1})' \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} X\lambda \\ H \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} (C_nH_{2n-1}O)' \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} X\lambda \\ (C_nH_{2n+1})' \end{matrix}\right\}.$$

M. Gal a trouvé que cette dernière réaction est générale et qu'elle a lieu aussi quand le radical métalloïdique est celui des acides aromatiques $C_n H_{2n-8} O_2$, des acides de la Série oxalique $C_n H_{2n-2} O_4$, des acides de la Série carbonique $C_n H_{2n} O_3$. Seulement, avec l'éther carbonique, il n'a pas pu, plus que par le passé, avoir $CH_2 O_3$: il n'a eu que CO_2 et eau.

Le faux éther cyanique de M. Wurtz (obtenu par sulfovinate et cyanate de potasse), qui par potasse donne éthylamine, se combine intégralement, et comme ferait un alcaloïde, avec

XλH : le composé $C_2 H_5 OCAX\lambda H$ qui en résulte, au contact de l'eau (H_2O), se décompose en chloroïdhydrate d'éthylamine $(C_2 H_5)' H_2 AX\lambda H$ et CO_2. Mais le véritable éther cyanique, celui de M. Cloëz (obtenu par Cl Cy et alcool potassé), que la potasse saponifie, se comporte comme les autres éthers par XλH, sauf qu'on n'a pas l'acide cyanique, mais son polymère l'acide cyanurique. A l'aide de la ***nouvelle réaction générale des éthers*** (réaction Gal), on corrobore donc l'opinion de ceux qui veulent écrire le produit Cloëz $\left.\begin{matrix}(C_2 H_5)' \\ Cy\end{matrix}\right\} O$ et le produit Wurtz $A \left\{\begin{matrix}(C_2 H_5)' \\ (CO)''\end{matrix}\right.$.

CHAPITRE II.

HYDROCARBURES.

ART. 1er. — Hydrocarbures en général.

Nous parlerons d'abord ici de quatre travaux importants de M. Berthelot, dont l'un traite de l'action du permanganate de potasse sur les hydrocarbures; le deuxième, des propriétés oxydantes qu'ont quelques-uns de ces composés binaires qui sont pauvres en hydrogène; le troisième, de ce qu'on pourra appeler désormais *la réaction hydrogénante;* le quatrième, des carbures pyrogénés et des produits de l'action de la chaleur sur le formène.

Quand nous aurons déblayé le terrain des œuvres de l'infatigable travailleur, il nous restera à parler (et nous le ferons en deux derniers paragraphes) de travaux ayant pour objet : l'un, l'action de l'acide sulfurique sur les carbures monochlorés ou monochlorurés; les autres, les Séries d'hydrocarbures obtenues par distillation de certains corps gras ou huiles minérales.

§ Ier — *Action du permanganate de potasse sur les hydrocarbures :* M. BERTHELOT, *Ann. ch. et ph.*, nov. 68, p. 343, 354; déc. 68, p. 392 et suiv.

DIVISION DE CE TRAVAIL.

1° Action du permanganate de potasse sur les $C_n H_{2n-2}$ (production des $C_n H_{2n-2} O_4$ par synthèse directe) et sur les $C_n H_{2n}$.

2° Action du même sur un $C_n H_{2n-8}$, le styrolène.

3° Action du même sur les $C_n H_{2n+2}$ (carbures saturés).

4° Action du permanganate de potasse sur les $C_n H_{2n-6}$ (benzine, toluène, xylène).

5° Action du même sur l'essence de térébenthine (production du camphre des Laurinées ou d'un isomère excessivement voisin ayant même odeur).

6° Résumé général et réflexion sur l'état des acides préparés.

7° Variation de la réaction du permanganate suivant la nature acide, alcaline, ou neutre, du milieu. Conditions (de neutralité ou d'alcalinité) les plus favorables dans les divers cas, c'est à dire quand on opère sur les $C_n H_{2n}$, les $C_n H_{2n-2}$, les $C_n H_{2n+2}$, ou sur les hydrocarbures de la Série aromatique.

1° On sait que, par une espèce de *combustion interne*, les acides $C_n H_{2n-2} O_4$ se dédoublent facilement en CO_2 et acide $C_n H_{2n} O_2$ immédiatement inférieur : $C_n H_{2n-2} O_4 = CO_2 + C_{n-1} H_{2n-2} O_2$.

L'acide $C_n H_{2n} O_2$ immédiatement inférieur, par l'oxydation, fournit l'acide $C_n H_{2n-2} O_4$ correspondant [1], et, par le dédoublement de cet acide nouveau, on peut encore descendre un degré et arriver à l'acide gras volatil de la condensation sous-jacente.

M. Berthelot prépare les acides $C_n H_{2n-2} O_4$ par synthèse directe de $C_n H_{2n-2}$ et de 4O, synthèse opérée, souvent même à froid, par le permanganate de potasse. Le premier de ces acides est l'oxalique $C_2 H_2 O_4$, qu'il prépare par l'acétylène $C_2 H_2$ et par le grand agent d'oxydation, et, comme l'acétylène se fait elle-même par synthèse directe du C et de l'H, on a l'acide oxalique par deux synthèses successives. Il a préparé de même, par l'allylène $C_3 H_4$, l'acide malonique $C_3 H_4 O_4$. En même temps que ces acides $C_n H_{2n-2} O_4$, qui sont le produit principal, on a, comme accessoires, les acides inférieurs provenant des réactions rappelées au début de cet article.

[1] Cette assertion pouvant paraître une simple induction, M. Berthelot l'a confirmée par l'expérience (*Ann. ch. et ph.*, nov. 68, p. 367 et suiv.) : par l'action du permanganate de potasse sur divers acides $C_n H_{2n} O_2$ (acides acétique, butyrique), il a obtenu les acides $C_n H_{2n-2} O_4$ correspondants (acides oxalique, succinique); M. Dessaignes avait, du reste, déjà préparé l'acide succinique par oxydation nitrique de l'acide butyrique. Le rendement en acides $C_n H_{2n-2} O_4$ n'était pas grand, à cause des réactions secondaires qui, dans le dernier cas surtout (condensation C_4), pouvaient fournir et fournissaient, par le mécanisme expliqué, les acides inférieurs $C_n H_{2n} O_2$ et $C_n H_{2n-2} O_4$. M. Berthelot a traité l'acide formique lui-même par le permanganate, et, au lieu de l'acide $C_n H_{2n-2} O_4$, qui ne peut pas exister ici, il a eu l'acide qui s'en rapproche le plus, l'acide carbonique CH_2O_3, acide-alcool exceptionnellement bibasique, acide se dédoublant de suite (bien entendu) en anhydride CO_2 et en H_2O. Les réactions secondaires faisant descendre ainsi graduellement jusqu'à la condensation C_1, on comprend comment, par longue action (même à froid) du permanganate placé dans les conditions les plus favorables (de neutralité, d'acidité ou d'alcalinité de liqueur; voir *à la fin de cet article*), les acides, carbures (et autres principes organiques souvent), finissent par se résoudre tous en CO_2 et H_2O.

On peut préparer les mêmes acides $C_n H_{2n-2} O_4$ par l'action du permanganate de potasse sur les oléfines $C_n H_{2n}$: il y a alors, non plus simple synthèse, mais élimination de H_2 (par un O) et fixation de 4O :

$$C_n H_{2n} + 5O = C_n H_{2n-2} O_4 + H_2 O.$$

Toujours même accompagnement d'acides inférieurs. — M. Berthelot a eu acide oxalique par éthylène, acide malonique par propylène. — Ces dernières réactions donnent même plus d'acide bibasique à 4O que les simples synthèses, quand on emploie le permanganate seul (nous verrons pourquoi aux pages 18 et 19).

2° On a essayé un des carbures $C_n H_{2n-8}$: par le permanganate, il a donné les acides inférieurs à 2O, qui sont des produits de dédoublement, mais non l'acide bibasique à 4O correspondant. Ce carbure est $C_8 H_8$ (styrolène), qui a fourni l'acide benzoïque $C_7 H_6 O_2$, mais non l'acide phtalique $C_8 H_6 O_4$.

3° Les carbures saturés $C_n H_{2n+2}$ résistent au permanganate comme à la plupart des autres agents chimiques : c'est à peine si, à la longue, M. Berthelot a pu avoir quelques traces de produits de réaction avec l'un d'entre eux (celui de la condensation C_6); mais il a obtenu assez des substances dérivées pour reconnaître parmi elles l'acide de la condensation même, l'acide caproïque $C_6 H_{12} O_2$. Ainsi, alors que les carbures $C_n H_{2n}$ et $C_n H_{2n-2}$ ne fournissent que l'acide à 4O de la condensation, accompagné (par réactions secondaires) d'acides à 2O et à 4O inférieurs, — alors que le carbure $C_n H_{2n-8}$ essayé fournit l'acide à 2O inférieur (produit dérivé) sans donner l'acide à 4O de la Famille (produit normal des $C_n H_{2n}$ et des $C_n H_{2n-2}$), — les $C_n H_{2n+2}$ semblent fournir l'acide à 2O de la Famille même.

4° Les carbures $C_n H_{2n-6}$, qui sont dans la Série aromatique les analogues des $C_n H_{2n+2}$ dans la Série grasse, se comportent : tantôt comme ces derniers (c'est à dire donnent l'acide à 2O de la Famille; ex. : *toluène* $C_7 H_8$); tantôt comme le sty-

rolène (c'est à dire donnent les dérivés inférieurs à 20 et à 40 de l'acide bibasique à 40 de la Famille sans fournir ce dernier acide; ex : *benzine* $C_6 H_6$, qui donne acides proprionique (?) et oxalique avec dégagement de CO_2); tantôt enfin comme les $C_n H_{2n}$ et $C_n H_{2n-2}$ d'une part, les $C_n H_{2n+2}$ de l'autre (c'est à dire donnent les acides à 40 et à 20 de la Famille; ex. : *xylène* $C_8 H_{10}$, qui donne acides toluique et téréphtalique). Cette dernière et double production avait été déjà réalisée, par MM. Beilstein et de Schepper, aux dépens du xylène, à l'aide d'un mélange de bichrômate de potasse et d'acide sulfurique.

5° Enfin, l'oxydation du térébenthène, qui est le carbure $C_n H_{2n-4}$ de la condensation C_{10}, a fourni un acide résineux comme produit principal, et, comme produit accessoire, un composé qui ne présente que des différences insignifiantes (pas dans l'odeur) avec le camphre des Laurinées $C_{10} H_{16} O$.

6° Ainsi le permanganate de potasse est encore un agent capable de distinguer les hydrocarbures les uns des autres, soit par groupes, soit par espèces.

Il est entendu que tous les acides précédents sont obtenus combinés avec de la potasse fournie par le réactif.

7° M. Berthelot a consacré un Mémoire spécial à des remarques concernant l'emploi du permanganate de potasse comme agent d'oxydation des principes organiques. Il s'y occupe d'abord des conditions des expériences (pureté du réactif, température des réactions, manière d'opérer, titrage de l'O, décoloration des liqueurs). (*Ann. ch. et ph.*, nov. 68, p. 373 à 377.) Il traite ensuite de l'analyse des produits (acides gras et aromatiques, monatomiques et diatomiques) fournis par les expériences, et aborde, en troisième lieu, le rôle de la neutralité dans les oxydations. Bien que ce Mémoire ait un caractère pratique qui semble devoir l'exclure du cercle des matières que nous nous sommes proposés d'aborder, nous en résumerons cependant la troisième partie, à cause de l'importance toute spéciale qu'elle nous paraît présenter. (Voir *Ann. ch. et ph.*, déc. 68, p. 392 et suiv.)

L'action du permanganate diffère selon que ce réactif opère dans un milieu acide, alcalin ou neutre :

Dans un milieu acide, par exemple en présence de l'acide sulfurique, il donne 5O sans potasse libre :

$$2Mn\,O_4\,K + 3SO_4\,H_2 = SO_4\,K_2 + 2SO_4\,Mn' + 3H_2O + 5O.$$

Dans un milieu alcalin, ayant alors pour résidu du $Mn\,O_2$, il donne 3O avec $1K_2O$ libre :

$$2Mn\,O_4\,K = 2Mn\,O_2 + K_2O + 3O.$$

Dans un milieu neutre, cas auquel M. Berthelot admet que le résidu a tendance à être le manganite de M. Gorgeu (provenant de l'action de CO_2 sur permanganate), manganite qui est $5Mn\,O_2, K_2O$ ou $Mn_5\,O_{11}\,K_2$, il donne 5O pour $1\,K_2O$ libre :

$$\underbrace{Mn_{10}\,O_{40}\,K_{10}}_{\text{10 molécules de permanganate.}} = \underbrace{Mn_{10}\,O_{22}\,K_4}_{\text{2 molécules de manganite-Gorgeu.}} + \underbrace{15O + 3K_2O.}_{\text{Rapport de 5 à 1.}}$$

Si donc, quand on emploie le permanganate seul, le rapport numérique des atomes d'O nécessaires à la formation des acides aux molécules de K_2O nécessaires à leur saturation est celui de 5 à 1, la neutralité de la liqueur se conservera. C'est ce qui doit arriver avec les $C_n\,H_{2n}$, car ils exigent 5O pour former l'acide bibasique, d'où 15O pour faire trois molécules de cet acide, saturant trois de base anhydre. C'est ce qui arrive en effet : avec ces carbures, la liqueur, primitivement neutre, reste neutre, ce qui favorise la stabilité des acides oxalique et malonique, tous deux oxydables par le permanganate dans une liqueur acide (l'acide succinique et les homologues supérieurs résistent mieux). Il n'y a donc pas alors de tendance à la formation de réactions secondaires. Mais, quand bien même la première de ces réactions secondaires (combustion interne) s'effectuerait, elle ne détruirait pas la neutralité de la liqueur, car, avec l'acide bibasique, elle donnerait un acide monobasique $+ C\,O_2$, et CO_2 (M. Berthelot s'en est assuré) forme alors un bicarbo-

nate. Par exemple, la deuxième des réactions secondaires tend à rendre la liqueur alcaline, car $2C_n\overline{H_{2n-1}KO_2}$, pour se transformer en sel bibasique correspondant $2C_n\overline{H_{2n-4}K_2O_4}$, exigent 6O (dont trois pour enlever $3H_2$) pour un K_2O : or, le permanganate n'offre que 5O disponibles (au lieu de 6) pour un K_2O; en fournissant le 6ᵉ O, il libère une quantité correspondante de potasse qui doit alcaliniser la liqueur; cette alcalinisation est, comme la neutralité, une circonstance favorable à la stabilité des acides $C_nH_{2n-2}O_4$ inférieurs.

Il sera donc bien d'employer le permanganate seul quand on agira sur les C_nH_{2n}. Voyons ce qui advient avec les autres carbures.

Les C_nH_{2n-2} exigent 4O pour devenir acides saturant K_2O : le rapport des quantités d'O et de K_2O nécessaires est donc celui de 4 à 1 (au lieu de 5 à 1); il y aura donc de l'O de trop si toute la potasse est employée, ou un manque de K_2O si tout l'O est utilisé. Ce manque de K_2O causera l'acidification de la liqueur, d'où conservation moins facile des acides oxalique et malonique. Il est vrai que les réactions secondaires (nous l'avons déjà vu), tendant à alcaliniser la liqueur, rétabliront un peu l'équilibre; mais, pour conserver les premiers acides $C_nH_{2n-2}O_4$, si l'on opère sur les condensations inférieures, il sera bien, dès le début, d'alcaliniser quelque peu la liqueur.

$2C_nH_{2n+2}$, pour donner l'acide correspondant à 2O (spécialité), exigent 6O; puis, pour saturer les $2C_nH_{2n}O_2$, ils demandent un K_2O. Tout rapport supérieur à $\frac{5}{1}$ (nous l'avons déjà vu) est cause d'alcalinisation, comme tout rapport inférieur est cause d'acidification. $2C_nH_{2n-6}$, pour donner et saturer deux molécules des acides correspondants $C_nH_{2n-8}O_2$, exigent aussi 6O pour un K_2O; une seule molécule de ces carbures exige encore le même rapport pour donner et saturer une molécule des acides correspondants $C_nH_{2n-10}O_4$; aussi y a-t-il là encore tendance à une alcalinisation qui, si elle n'est pas utile comme dans les Séries alcooliques, vu la stabilité des acides aroma-

tiques à 40 (et à 20), n'a rien de nuisible. On pourra donc, dans tous les cas du présent paragraphe, comme avec les $C_n H_{2n}$, employer le $Mn O_4K$ seul.

Nous passons sous silence l'explication que donne M. Berthelot (*Ann. ch. et ph.*, déc. 68, p. 401 et suiv.) de l'énergie oxydante du permanganate de potasse. Elle ne rentre pas dans le cadre que nous nous sommes tracé pour cette année : ce n'est plus de la chimie organique spéciale, c'est de la chimie générale. L'auteur fait intervenir ici, comme il l'a fait en bien d'autres circonstances, des considérations thermochimiques qu'on ne lira pas sans un vif intérêt.

§ II. — *Propriétés oxydantes de quelques carbures pauvres en hydrogène.*

Les hydrocarbures $C_n H_{2n-6}$ (benzine et ses homologues) sont oxydants (M. Berthelot, *B.*, 67, févr., p. 109), décolorent l'indigo, comme l'essence de térébenthine, qui est du groupe $C_n H_{2n-4}$. On sait que ces mêmes hydrocarbures contractent combinaison avec l'acide picrique, mais seulement combinaison *directe :* caractère qui les distingue de l'essence de térébenthine, qui ne contracte pas plus de combinaison directe que de combinaison par intermède. Par ces deux caractères réunis, les $C_n H_{2n-6}$ ne peuvent être confondus qu'avec le styrolène, qui est du groupe $C_n H_{2n-8}$.

Degrés respectifs des propriétés oxydantes, indiqués par la rapidité de décoloration de l'indigo :

1° Benzine ($C_6 H_6$), *minimum;*

2° Cumolène $C_9 H_{12}$, xylène $C_8 H_{10}$, styrolène $C_8 H_8$;

3° Toluène $C_7 H_8$;

4° Essence de térébenthine $C_{10} H_{16}$, *maximum.*

En ne sortant pas du type $C_n H_{2n-6}$, les degrés croissants de cette action oxydante donnent l'ordre suivant : benzine C_6, cumène ou cumolène C_9, xylène C_8, et toluène C_7.

Les carbures $C_n H_{2n-6}$ constituant les huiles volatiles qui,

dans la distillation du goudron de houille, précèdent la naphtaline, — on doit comprendre que leur caractère oxydant soit un élément important de l'action physiologique exercée par les huiles de goudron de houille, soit au simple contact, soit à l'état de vapeurs. (On sait qu'on a récemment préconisé la respiration des vapeurs des citernes de lavage du gaz de l'éclairage contre la coqueluche).

— Les hydrocarbures et aussi la résine, agités au soleil, dans l'O, avec d'autres produits organiques, facilitent l'oxydation de ceux-ci; — car ils absorbent l'O, en partie à l'état fixe (c'est celui qu'ils gardent, qui les altère), et en partie en le laissant dans l'état de mobilité :

En agitant au soleil, dans l'O, de l'essence de térébenthine avec de l'alcool absolu, Schœnbein (*B.*, 68, janv., p. 74) a obtenu des résines et de l'*oxyde de camphène* [1] avec l'essence, des acides et du peroxyde d'hydrogène avec l'alcool; — car l'auteur avait antérieurement démontré la production de H_2O_2 par traitement de l'alcool absolu par l'O insolé. — Selon Schœnbein, l'essence, tout en servant d'intermédiaire, polarise O en $\overset{-}{O}$ et $\overset{+}{O}$: l'ozone produit les résines avec l'essence, les acides avec l'alcool; l'antozone produit l'oxyde de camphène avec l'essence, H_2O_2 avec l'alcool.

— Les propriétés oxydantes des hydrocarbures pauvres en H se retrouvent dans les charbons, qui, on le sait, retiennent ou représentent de tels hydrocarbures, et certainement elles ne sont pas étrangères à la cause des faits suivants découverts par M. Calvert (*B.*, 68, janv., p. 49) :

Du charbon de bois, bien lavé à ClH, et qu'on a ensuite introduit rouge dans l'O, en l'y laissant séjourner vingt-quatre heures, est un agent d'oxydation. Il agit en ce sens sur des gaz, sur des liquides organiques :

1° Sur des gaz : il change bientôt SO_2 humide ou SH_2 humide

[1] C'est sans doute l'oxyde cristallin d'essence de térébenthine $C_{10}H_{16}O, H_2O$ produit par O au soleil, et dont il est question p. 99 du t. VI de PF.

en acide sulfurique, — PH_3 en P_2O_5, nH_2O, — C_2H_4 en eau et CO_2;

2° Sur des liquides : il convertit l'alcool en acide acétique, l'amylol en acide valérique.

Il est entendu que, dans ces expériences, la porosité du charbon est probablement une cause encore plus déterminante, et on remarquera que ces faits viennent à l'appui de l'opinion des classificateurs qui rapprochent le carbone du platine.

§ III. — *Action générale de IH sur les corps organiques,* ou bien *Genèse des carbures $C_n H_{2n+2}$ par tout corps de la condensation correspondante.* (M. Berthelot, *Bull. de la Soc. ch.,* janv. 67, p. 53 et suiv.; ann. 68, p. 8 à 31, 91 à 103, 104 à 115, 178 à 191, 265.)

Il s'agit, comme on le voit par le second titre, de phénomènes de réduction. Ils sont obtenus par IH, en solution saturée à froid et en grand excès. On opère à 275° dans des tubes scellés, sur de très petites quantités de matière, car il se forme toujours des gaz ou des composés volatils. — On connaît l'action exercée par XλH sur tout composé du type H_2O, action généralisée par M. Gal; pour ces composés, la réaction que nous étudions maintenant, la réaction Berthelot, vient après l'autre, c'est à dire à une température plus élevée. Ici, comme réducteur, IH doit être préféré à ses frères, parce qu'il a une chaleur de combinaison (chaleur dégagée) beaucoup moindre et qu'il est, par conséquent, beaucoup plus facile de lui rendre (on sait que cette chaleur, quand elle est complètement rendue, opère la dissociation). — Les seuls composés qui n'éprouvent pas de réduction par IH sont ceux que détruit la température de 275°.

M. Berthelot a ramenés au type $C_n H_{2n+2}$, après des réactions de passage obtenues parfois au-dessous de 275° :

1° Les carbures $2C_n H_{2n+1}$, $C_n H_{2n}$, $2C_n H_{2n-1}$ et $C_n H_{2n-2}$, qui, d'abord, se sont transformés en iodhydrate, et c'est en-

suite sur l'iodhydrate que s'est exercée l'action réductrice;

2° Les produits de substitution, par un chloroïde, de ces carbures ou des $C_n H_{2n+2}$ eux-mêmes, tels que : éthers chloroïdhydriques $C_n H_{2n+1} X\lambda$; liqueurs des Hollandais $C_n H_{2n} X\lambda_2$ et leurs isomères les chloroïdhydrates $(C_n H_{2n-2}) H_2 X\lambda_2$; chloroïdures allyliques $C_n H_{2n-1} X\lambda$; et même les chlorures de carbone ou composés perchlorés, tels que l'éthylène perchloré $C_2 Cl_6$, qui est changé en $C_2 H_6$ (¹);

3° Les alcools, glycérines et glycols, qui sont dépouillés de leur O sans aucune addition;

4° Les acides assez stables des types $C_n H_{2n} O_2$, $C_n H_{2n-2} O_4$ (²); pour les acides instables fournissant par la chaleur un acide inférieur, on avait le carbure $C_n H_{2n+2}$ de la Famille de cet acide inférieur;

5° Les éthers salins à acide organique, qui se comportent comme les éthers chloroïdhydriques correspondants et comme l'acide correspondant, ce qui se comprend parfaitement après le travail de M. Gal, nous faisant savoir ce qui se passe au dessous de 275°;

6° Les aldéhydes, pour lesquelles toutefois M. Berthelot (à l'aide de procédés analytiques fondés sur des propriétés des carbures qu'on trouvera dans le Mémoire et qu'on pourra appliquer ailleurs) a signalé l'existence d'une réaction secondaire fournissant de petites quantités de $C_n H_{2n+2}$ inférieurs et supérieurs à celui de la condensation;

(¹) M. Liében (journal l'*Institut*, ann. 68, p. 328) a signalé un fait assez constant dans le traitement des chlorures des Séries grasses par une quantité modérée de IH à la température de 130° seulement et en tubes scellés; c'est la conversion de ces chlorures en iodures : c'est ainsi que $C_2 H_5 Cl$ est changé en $C_2 H_5 I$, que le chloroforme $CHCl_3$ est changé en méthylène ioduré $CH_2 I_2$, avec production d'I libre.

(²) On peut même passer, en employant une quantité insuffisante d'hydracide, de l'acide bibasique $C_n H_{2n-2} O_4$ à l'acide monatomique $C_n H_{2n} O_2$ (*Soc. ch.*, juin 68, p. 455); c'est ainsi, par ex., qu'on peut obtenir, avec l'acide succinique, beaucoup d'acide butyrique, — l'hydrogénation s'arrêtant là, faute de IH.

7° Les acétones, qui, fournissant comme produit principal (car il y a encore ici une réaction secondaire) le $C_n H_{2n+2}$ correspondant, montrent par là qu'elles appartiennent à la condensation même indiquée par leur teneur en carbone;

8° Les monamines primaires de M. Wurtz, qui donnent le carbure saturé de la Famille en régénérant l'ammoniaque :

$$\overline{AH_2 (C_n H_{2n+1})'} + H_2 = AH_3 + C_n H_{2n+2};$$

9° Les carbures $C_n H_{2n-6}$ (benzine C_6, toluène C_7, xylène C_8, cumolène C_9, vrai cymène C_{10}), qui, par faible excès de IH, donnent hydrure de propyle $C_3 H_8$, charbon, H et I (provenant de l'analyse de IH), — mais qui, par grand excès d'eau iodhydrique saturée, fournissent le $C_n H_{2n+2}$ correspondant, — établissant ainsi le *passage des Séries aromatiques aux Séries grasses;*

10° Les mêmes carbures chlorés par substitution (benzine monochlorée $C_6 H_5 Cl$, benzine perchlorée $C_6 Cl_6$) ou par addition (chlorure de benzine $C_6 H_6 Cl_6$), les alcools (phénol, par ex., C_6H_6O) et monamines [aniline $\overline{AH_2(C_6 H_5)'}$, toluidine $\overline{AH_2(C_7 H_7)'}$] aromatiques, — composés dont la transformation en carbures saturés correspondants s'explique par une transformation préalable (opérée seule par moindre dose de IH) en carbures $C_n H_{2n-6}$ correspondants (¹);

11° Les acides aromatiques, qui, toutefois, et par suite d'une décomposition spontanée en CO_2 et carbure inférieur, fournissent souvent un carbure saturé inférieur en même temps que le carbure saturé normal : c'est ainsi, par ex., que l'acide ben-

(¹) La réaction-Liében, signalée plus haut, en note, pour les chlorures des Séries grasses, ne s'applique pas aux chlorures des Séries aromatiques : ceux-ci, par une quantité modérée de IH, sont changés, non en iodures, mais en carbures relativement saturés, et encore cette action n'a-t-elle lieu qu'à une température beaucoup plus élevée que 130°. C'est ainsi que les benzines chlorées et le chlorure de Julin $C_6 Cl_6$ sont convertis seulement en benzol.

zoïque $C_7 H_6O_2$, en même temps que $C_7 H_{16}$, fournit $C_6 H_{14}$ (provenant de benzine pyrogénée) et CO_2;

12° Les aldéhydes aromatiques (essence d'amandes amères, par ex.), qui, comme les aldéhydes grasses, fournissent, par suite d'une réaction secondaire qui est sans doute propre à ce groupe entier, de petites quantités de $C_n H_{2n+2}$ inférieurs et supérieurs, s'ajoutant à celui de la condensation (et provenant de $C_n H_{2n-6}$ inférieurs et supérieurs, qui se produisent, par un petit excès de IH, en même temps que le $C_n H_{2n-6}$ de la condensation);

13° Les monamines secondaires, qui donnent, en régénérant AH_3, les carbures saturés des deux radicaux qu'elles possèdent; on doit admettre par extension (l'expérience n'en a pas encore été faite) que les monamines tertiaires donneraient, en pareille circonstance, AH_3 + les carbures saturés des trois radicaux qu'elles possèdent (et que les ammoniums quaternaires donneraient AH_3 et les carbures saturés des quatre radicaux qu'ils possèdent); — de sorte que l'on a, dans la réaction qui nous occupe, un *moyen de distinguer le nombre de radicaux qui existent dans un alcali ou un ammonium organique,* — un moyen de distinguer, par ex., la toluidine $\overline{AH_2 (C_7 H_7)'}$ de la méthylaniline $\overline{AH (C_6 H_5)' (C H_3)'}$, — moyen qui, procédant uniquement par hydrogénation, ne risque pas de donner lieu à ces réactions secondaires qui rendent si incertain l'emploi des méthodes d'oxydation;

14° Les amides et nitriles, qui commencent (par l'eau du réactif) à revenir à l'état de sels ammoniacaux, et qui donnent alors AH_3 + le carbure saturé correspondant à l'acide organique du sel ammoniacal;

15° L'acide cyanhydrique (nitrile de la condensation C_1), qui, dans les conditions ordinaires de l'expérience, ne donne pas la réaction attendue (il donne CO provenant de CH_2O_2) parce qu'il s'est changé en acide formique et AH_3 par hydratation, — mais qui, par IH gazeux sec, fournit bien, selon la règle, AH_3 et CH_4;

16° Le cyanogène, qui, fournissant (dans les conditions ordi-

naires de l'expérience) AH_3 et C_2H_6, montre par là qu'alors que Cy H appartient à la Famille méthylique, il appartient, lui, à la Famille éthylique, — ce que l'on sait, du reste, puisque, comme pour tous les chloroïdes, C AH = 4v, tandis que C A = 2v seulement, d'où il suit que le vrai cyanogène libre est $C_2 A_2 = Cy_2$;

17° L'indigotine, composé azoté complexe non classé, mais ayant pour formule $C_8 H_5 AO$, et qui a donné, en effet, en même temps que AH_3, une certaine quantité du produit normal $C_8 H_{18}$ (hydrure d'octyle), avec une plus grande quantité de $C_7 H_{16}$ ou hydrure d'heptyle (provenant d'un dédoublement provoqué sans doute par la haute température nécessaire à l'exécution de l'expérience);

18° L'albumine enfin, corps organisé de l'ordre le plus compliqué, et qui, lui aussi, par IH à 275°, a donné AH_3 + un mélange de carbures $C_n H_{2n+2}$ (avec un peu de SH_2, de C et de matière visqueuse).

De sorte que la réaction qui nous occupe est bien véritablement une *méthode universelle pour réduire et saturer d'hydrogène les composés organiques.*

Mais, pour réussir à opérer complètement cette saturation, il faut se rapporter aux détails pratiques fournis par M. Berthelot dans tous ses Mémoires et rappelés avec soin dans une note insérée en tête du numéro de décembre 1868 du *Bulletin de la Société chimique* (p. 435 du t. X).

— M. Baeyer (1) substitue parfois à l'eau iodhydrique l'$IHPH_3$, ce qui permet de faire agir IH sec; en outre, I, libéré de IH, prend de suite un H à PH_3, de sorte qu'il ne peut pas donner lieu à des réactions secondaires, et que l'hydrogénation peut continuer; libéré de nouveau, il prend H à PH_2 et hydrogène alors encore le corps avec lequel on le chauffe; il prend enfin le dernier H pour le céder ensuite, au besoin, une fois de plus; et il reste, en définitive, du P rouge et de l'iodure de phosphore. L'hydrogénation ainsi obtenue a des limites plus res-

(1) *Bull. Soc. ch.*, nov. 68, p. 419.

treintes que celle par IH, mais aussi peut donner des produits intermédiaires plus nets; voir, comme ex., les carbures benzéniques.

— M. Berthelot a confirmé, par la réaction hydrogénante, plusieurs constitutions déjà démontrées par synthèse directe :

L'allyle, de la Série acétylénique $C_n H_{2n-2}$, a une structure compliquée, car il donne les hydrocarbures saturés des condensations C_6 et C_3, se comportant comme un corps unitaire par le 1er dérivé, comme de l'allylpropylène qu'il est $C_3 H_4 [C_3 H_4 (H_2)]$ par le second.

Les carbures $C_n H_{2n-4}$ méritent bien le nom d'*intermédiaires,* car le térébenthène et ses isomères, $C_{10} H_{16}$, compliqués comme l'allyle, se dédoublent partiellement en hydrure d'amylène $C_5 H_{12}$ *(Série grasse),* alors qu'une autre portion fournit, sans se dédoubler, le carbure saturé de *Série aromatique* ou carbure relativement saturé $C_{10} H_{14}$.

La constitution dualistique du phényle, ou benzine benzinée $C_6 H_4 (C_6 H_6)$, est justifiée par son hydrogénation, qui, modérée, donne le carbure relativement saturé (benzine) de la condensation C_6, alors que, forcée, elle donne le carbure absolument saturé (hydrure d'hexylène) de la même condensation. — Avec cela, quelques traces de produits accessoires : $C_3 H_8$, provenant de la benzine libérée, dans le premier cas; $C_{12} H_{26}$, provenant d'une trace de phényle non dédoublée (ou polymérisée de nouveau après dédoublement), dans le second cas.

Le styrolène a nettement fonctionné comme éthylène benziné $C_2 H_2 (C_6 H_6)$ ou benzine éthylénée $C_6 H_4 (C_2 H_4)$; l'éthylbenzine, $C_2 H_4 (C_6 H_6) = C_6 H_4 (C_2 H_6)$, comme son nom porte à le penser; on a obtenu cette dernière comme produit principal de l'hydrogénation modérée du premier.

La naphtaline a encore montré ici qu'elle est diacétylo-phénylène $C_2 H_2 [C_2 H_2 (C_6 H_4)]$; par hydrogénation modérée elle a fourni, à côté peut-être d'un bihydrure, son prothydrure normal, trouvé dans le goudron de houille et pyrogénisé par M. Berthelot : la diacétylo-benzine $C_2 H_2 [C_2 H_2 (C_6 H_6)]$.

L'anthracène a fourni des dérivés qui sont en rapport avec sa constitution, déjà prouvée, de acétylo-diphénylène $C_2H_2 [C_6H_4 (C_6H_4)]$.

L'acénaphtène (nom qui est une contraction de acétylonaphtaline) s'est comporté ainsi qu'on devait s'y attendre d'après la constitution que rappelle son nom : les dérivés hydrogénés et surhydrogénés ont été tout autres que ceux fournis par le phényle, métamère de l'acénaphtène.

— M. Berthelot, (*C. r.*, 26 octob. 68, p. 849), par sa réaction, a même pu changer en carbures forméniques le charbon de bois et la houille. Il fait remarquer que sa méthode est applicable à la matière ulmique des météorites et qu'elle contribuera peut-être à nous édifier sur la nature des substances organiques dont cette matière ulmique n'est que le résidu. Il l'a, du reste, appliquée à la météorite d'Orgueil et a obtenu, quoique avec peine, des C_nH_{2n+2} gazeux et liquides; mais la faible proportion de substance dont il a pu disposer ne lui a pas permis d'exécuter l'étude de ces carbures.

§ IV. — ***Explication de la présence constante de la benzine et de la naphtaline, de la présence générale du styrolène et de l'acénaphtène, dans les goudrons provenant de la distillation des matières organiques. Produits spéciaux de l'action de la chaleur sur le formène.*** (M. Berthelot, *C. r.*, mars 68, p. 624, et *B.*, nov. 68, p. 337.)

M. Berthelot a successivement démontré que, au rouge :

1° C_2H_4, qui est un produit primordial constant de la distillation des matières organiques, s'analyse :

$$\underbrace{C_2H_4}_{\text{Éthylène.}} = \underbrace{C_2H_2}_{\text{Acétylène.}} + 2H;$$

2° Que le gaz des marais, — autre produit primordial presque aussi constant, — carbure saturé le plus simple, pivot de la chimie atomique (formé par 1C et ses 4H satellites), — perd

de l'H en se condensant comme C pour former aussi de l'acétylène:

$$\underbrace{2C\,H_4}_{\text{Formène.}} = \underbrace{C_2\,H_2}_{\text{Acétylène.}} + 6H;$$

3° Que l'acétylène, au rouge sombre, se condense polymériquement :

$$\underbrace{3C_2\,H_2}_{\text{Acétylène.}} = \underbrace{C_6\,H_6}_{\text{Benzine.}};$$

4° Que benzine et acétylène, toujours au rouge, produisent :

$$\underbrace{C_6\,H_6}_{\text{Benzine.}} + \underbrace{C_2\,H_2}_{\text{Acétylène.}} = \underbrace{C_8\,H_8}_{\text{Styrolène.}};$$

5° Que styrolène et acétylène donnent ***hydrure de naphtaline*** $C_{10}\,H_{10}$, qui ne tarde pas à s'analyser en H_2 et ***naphtaline*** $C_{10}\,H_8$;

6° Que naphtaline $C_{10}\,H_8$ et acétylène $C_2\,H_2$ donnent l'***acénaphtène*** $C_{12}\,H_{10}$, le plus beau peut-être des hydrocarbures contenus dans le goudron de houille.

Ces faits, vérifiés un à un, expliquent la présence des quatre derniers carbures dans la distillation des matières organiques.

Mais M. Berthelot a voulu, après ces vérifications isolées, faire une vérification générale, en décomposant au rouge sombre : 1° $C_2\,H_4$; 2° $C\,H_4$.

Et, en effet, il a trouvé :

(*a*) Dans les produits de la décomposition du premier,
acétylène,
benzine,
styrolène,
naphtaline (ce dernier fait, dès longtemps noté par Magnus),

devinant l'hydronaphtaline à son odeur, dans les produits passant à la température d'ébullition de ce carbure (on ne connaît pas encore de réaction propre à bien caractériser de petites quantités de ce corps);

(*b*) Dans les produits de la décomposition du dernier,
acétylène,
benzine,
naphtaline.

M. Berthelot a non seulement rencontré les carbures polyacétyléniques (benzine, hydrure de naphtaline) dans les produits de la décomposition pyrogénée du formène, il a trouvé aussi [1] les carbures polyméthyléniques (éthylène surtout) et même des carbures saturés, homologues par conséquent du corps décomposé (hydrure d'éthylène surtout). Il y a, du reste, entre le gaz des marais, l'hydrure d'éthylène, l'éthylène, l'acétylène et l'hydrogène, une sorte d'équilibre entre réactions synthétiques et analytiques opposées, comparable à celui que M. Berthelot a trouvé pour les réactions éthérées; — équilibre qui fait que la coexistence de l'H et de l'un quelconque des carbures a pour conséquence nécessaire la formation de tous les autres carbures. Et voilà même pourquoi les carbures condensés peu hydrogénés sont moins nombreux et moins abondants avec le formène qu'avec un autre carbure d'hydrogène.

§ V. — MM. Oppenheim et Vogt résument, dans un nouveau travail [2], des recherches entreprises par l'un d'eux sur l'*Action de l'acide sulfurique sur les monochlorures organiques* et ajoutent aux résultats déjà acquis en complétant l'histoire des *Modifications que l'eau ou la potasse fait éprouver aux produits de cette action-là.* Voici l'ensemble des faits qui résultent des notions rappelées et des notions nouvelles communiquées par les auteurs :

Il est très peu d'hydrocarbures monochlorés qui ne réagissent pas sur l'acide sulfurique : les seuls qu'on ait reconnu être dans ce cas sont, jusqu'à présent, ceux qui offrent la condensation en carbone et à peu près la richesse en hydrogène, de l'essence

[1] *Bull. Soc. ch.*, nov. 68, p. 337.
[2] *Bull. Soc. ch.*, sept. et octob. 68, p. 221.

de térébenthine, — par ex., le chlorure de terpinyle $C_{10}H_{17}Cl$, le chlorure de menthyle $C_{10}H_{19}Cl$.

Tous les autres hydrocarbures sont attaqués, — et, jusqu'à présent, l'action de l'acide sulfurique sur leur molécule monochlorée, suivie du chauffage du produit de cette action avec l'eau ou avec son alter ego ***la potasse, a permis d'établir chez eux les quatre groupes suivants :***

1° Carbures saturés : L'acide sulfurique donne avec leur molécule monochlorée l'acide sulfovinique correspondant

$$\underbrace{C_5\overline{H_{11}Cl}}_{\text{Chlorure d'amyle.}} + \underbrace{H(HSO_4)'}_{\text{Ac. sulfurique.}} = ClH + \underbrace{C_5\overline{H_{11}(HSO_4)'}}_{\text{Ac. amylsulfurique.}},$$

et celui-ci, distillé avec l'eau, fournit l'alcool de la Famille

$$\underbrace{C_5\overline{H_{11}(HSO_4)'}}_{\text{Ac. amylsulfurique.}} + \underbrace{H(OH)'}_{\text{Eau.}} = \underbrace{H_2SO_4}_{\text{Ac. sulfurique.}} + \underbrace{C_5\overline{H_{11}(OH)'}}_{\text{Amylol.}}.$$

2° Oléfines : L'acide sulfurique donne avec leur molécule monochlorée l'acide sulfovinique de l'allylol correspondant, ou un corps qui en a la formule,

$$\underbrace{C_3\overline{H_5Cl}}_{\text{Propylène chloré.}} + \underbrace{H(HSO_4)'}_{\text{Ac. sulfurique.}} = ClH + \underbrace{C_3\overline{H_5(HSO_4)'}}_{\text{Ac. propylèn-oxysulfonique.}},$$

et celui-ci, distillé avec l'eau, fournit l'acétone correspondante

$$\underbrace{C_3\overline{H_5(HSO_4)'}}_{\text{Ac. propylèn-oxysulfonique.}} + H(OH)' = H_2SO_4 + \underbrace{C_3\overline{H_5(OH)'}}_{\text{Acétone.}}.$$

3° Carbures allyliques : L'acide sulfurique donne, avec le chlorure de leur demi-molécule (isomère de la molécule chlorée de l'oléfine de même condensation), par addition cette fois et non plus par substitution, l'acide sulfovinique chloré correspondant (composé saturé)

$$\underbrace{(C_3\overline{H_5)Cl}}_{\text{Chlorure d'allyle.}} + H(HSO_4)' = \underbrace{C_3\overline{H_6Cl(HSO_4)'}}_{\text{Ac. propylsulfurique chloré}},$$

et celui-ci, distillé avec l'eau, fournit la chlorhydrine de glycol correspondante

$$\underbrace{C_3\overline{H_6\,Cl\,(HSO_4)'}}_{\text{Ac. propylsulfurique chloré.}} + H\,(OH)' = H_2\,SO_4 + \underbrace{C_3\overline{H_6\,Cl\,(OH)'}}_{\text{Propylchlorhydrine.}}.$$

4° Carbures relativement saturés ou Carbures saturés de la Série aromatique : L'acide sulfurique donne avec leur molécule monochlorée, par substitution, mais en éliminant H_2O et non plus Cl H, le chlorosulfophényloïd-ate hydrique correspondant (à résidu sulfurique HSO_3) (1).

$$\underbrace{C_6\,\overline{H_5\,Cl}}_{\text{Chl. de phényle.}} + \underbrace{HO\,(HSO_3)'}_{\text{Ac. sulfurique.}} = H_2\,O + \underbrace{C_6\,\overline{H_4\,Cl\,(HSO_3)'}}_{\text{Ac. chlorobenzolsulfonique.}},$$

et celui-ci, transformé en sel de potasse, fournit, par potasse fondante (suppléant l'eau qui est ici sans action) :

(*a*) Si la potasse est en petite quantité (une molécule), — un corps qui est très probablement le chlorophénol correspondant (ou carbure relativement saturé, encore chloré, mais monoxhydrylé)

$$\underbrace{C_6\,\overline{H_4\,Cl\,(KSO_3)'}}_{\text{Chlorobenzolsulfonate.}} + \underbrace{(OH)'K}_{\text{Potasse.}} = \underbrace{K_2\,SO_3}_{\text{Sulfite.}} + \underbrace{C_6\,\overline{H_4\,Cl\,(OH)'}}_{\text{Chlorophénol.}};$$

(*b*) Si la potasse est en plus grande quantité (deux molécules), — le glycol de la Famille (carbure relativement saturé, déchloré, mais bioxhydrylé), c'est à dire la résorcine ou un de ses homologues (2) :

$$\underbrace{C_6\,\overline{H_4\,Cl\,(KSO_3)'}}_{\text{Chlorobenzolsulfonate.}} + \underbrace{2\,(OH)'K}_{\text{Potasse.}} = \underbrace{K_2SO_3}_{\text{Sulfite.}} + ClK + \underbrace{C_6\,\overline{H_4\,(OH)'_2}}_{\text{Résorcine.}}.$$

(1) Tout résidu HSO_3 ou $SO_2.OH$ d'ac. bibasiq. $(SO_2)''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$ est monatomique.

(2) On sait que la résorcine a deux isomères : la pyrocatéchine et l'hydroquinone. Les auteurs se sont assurés que c'est la résorcine qu'on obtient dans la circonstance présente. (Voir, au besoin, *Mon. sc.*, 68, p. 873 ; art. de M. Naquet.)

Toutefois, ces deux dernières réactions de la potasse n'ont encore été démontrées que pour la condensation C_6.

§ VI. — *Carbures provenant de la distillation sèche de corps gras ou d'huiles minérales.* (MM. Warren et Storer, *B.*, avril 68, p. 324 à 327.)

— 1° *Distillation d'un savon calcaire d'huile de hareng :* A donné, en proportions différentes, les séries suivantes, obtenues au-dessous de 250° (le reste n'a pas été examiné) :

$C_5 H_{12}$	$C_5 H_{10}$		
$C_6 H_{14}$	$C_6 H_{12}$	$C_6 H_6$	
$C_7 H_{16}$	$C_7 H_{14}$	$C_7 H_8$	
$C_8 H_{18}$.	$C_8 H_{16}$	$C_8 H_{10}$	
	$C_9 H_{18}$	$C_9 H_{12}$ (isocumol).	
	$C_{10} H_{20}$		$C_{10} H_8$.
	$C_{11} H_{22}$		
	$C_{12} H_{24}$.		

— 2° *Distillation fractionnée de l'huile minérale de Rangoon :* Cette huile, jaune verdâtre, de consistance butyreuse, a fourni, entre 170 et 250° (le reste n'a pas été examiné), un liquide qui, rectifié, a donné :

	les $C_n H_{2n}$ distillant		
$C_7 H_{16}$	entre 98 et 144°	$C_7 H_8$	
$C_8 H_{18}$	puis	$C_8 H_{10}$	
$C_9 H_{20}$.	$C_9 H_{18}$	$C_9 H_{12}$ (isocumol).	
	$C_{10} H_{20}$		$C_{10} H_8$.
	$C_{11} H_{22}$		
	$C_{12} H_{24}$		
	$C_{13} H_{26}$.		

— $C_9 H_{12}$ était non le cumol, mais l'isocumol. Les autres étaient les carbures normaux : (*a*) hydrures d'amylène, de caproylène, d'œnanthylène, de caprylène, de pélargonène; (*b*) amylène, caproylène, œnanthylène, caprylène, pélargonène, diamylène, margarylène, laurylène, coccinylène; (*c*) benzol, totuol, xylol; (*d*) enfin, naphtaline ($C_{10} H_8$).

Art. 2. — Carbures absolument saturés.

M. Foucou a fait, il y a trois ans, un voyage d'exploration à travers les régions à pétrole de l'Amérique du Nord, et a recueilli le gaz de ces mines au fond de diverses crevasses (comme on recueille ou à peu près CO_2 dans un puits). Les tubes, scellés et bien étiquetés, ont été remis à M. Fouqué, qui en a fait l'analyse (*C.-r.*, 23 nov. 68, p. 1041 à 1049) : pas d'H, pas de $C_n H_{2n}$, pas d'acétylène; rien que des $C_n H_{2n+2}$, avec très peu de CO_2 et d'A. Le gaz des marais est seul dans certaines crevasses; ailleurs, on a des mélanges, tels, par ex., qu'un mélange d'hydrure de butyle, de gaz oléfiant et de grisou, simulant la composition de l'hydrure de propyle.

M. Fouqué, à la suite de ses études sur les gaz bouillonnant de la mer ou se dégageant des crevasses des îles de l'Archipel Grec avoisinant le volcan de Santorin (*C.-r.*, 28 janv. 67), études corroborant celles déjà faites par lui au Vésuve et à l'Etna, M. Fouqué a posé en principe que l'H (qui proviendrait alors de la dissociation des hydrocarbures) est l'indice d'un maximum d'activité volcanique, alors que, loin des foyers, ou dans ceux-ci quand la température s'abaisse par décroissement de l'éruption, les gaz carburés augmentent. Cette loi, rapprochée de la composition ci-dessus, porte à faire considérer les puits de pétrole comme dus à des forces volcaniques affaiblies ou assez éloignées.

La présence de $C_3 H_8$ et de $C_4 H_{10}$ dans les pétroles d'Amérique a été confirmée par M. Lefebvre (*C.-r.*, 28 déc. 68, p. 1353), qui a liquéfié ensemble ces deux carbures en faisant passer au travers d'un mélange réfrigérant les gaz non condensés dans le serpentin quand on distille les pétroles. On s'explique ainsi comment le liquide le plus volatil obtenu par Pelouze et M. Cahours à l'aide de la distillation simple ordinaire, est l'hydrure d'amyle. En réalité, on voit que la série des carbures saturés est entière dans ces pétroles.

Art. 3. — Oléfines.

M. Birnbaum (*B.*, janv. 68, p. 63) a trouvé que les $C_n H_{2n}$ sont absorbés par $Pt Cl_2$ dissous dans eau chlorhydrique ou dans alcool chlorhydrique; après saturation, la liqueur donne, par ClK, du chloroplatinite de potasse $Pt Cl_4 K_2$, mais aussi des cristaux tabulaires jaunes, isomorphes pour tous les $C_n H_{2n}$ (ressemblant à de l'iodure de plomb) et ayant pour formule générale

$$Pt Cl_2, C_n H_{2n}, K Cl, H_2O.$$

Art. 4. — Carbures $C_n H_{2n-2}$.

§ I[er]. — Venant de parler des $C_n H_{2n}$, nous ne pouvons mieux faire que de commencer cet article par l'exposé des ***Différences existant entre les oléfines chlorées et les chlorures des hémicarbures allyliques*** (1), différences indiquées par M. Oppenheim (*B.*, août 68, p. 128) :

1° Nous avons déjà vu (art. 1[er]) que l'action de l'acide sulfurique sur les oléfines chlorées est un ***procédé général de préparation des acétones de même condensation,*** qui a deux temps ·

$$C_n H_{2n-1} Cl + H_2 SO_4 = C_n H_{2n-1} (HSO_4)' + Cl H.$$

$$\underbrace{C_n H_{2n} SO_4}_{\text{Oléfine oxysulfoniquée.}} + H_2 O = \underbrace{H_2 SO_4}_{\text{Acide sulfurique.}} + \underbrace{C_n H_{2n} O.}_{\text{Acétone.}}$$

Les chlorures des hémicarbures allyliques se comportent tout différemment vis à vis de l'acide sulfurique. Dans le premier temps (absence de l'eau), ils s'ajoutent directement et intégralement au réactif :

$$\underbrace{(C_n H_{2n-1})' Cl}_{\text{Chlorure d'hémicarbure allylique.}} + H_2 SO_4 = \underbrace{C_n H_{2n+1} Cl SO_4.}_{\text{Ac. sulfovinique chloré.}}$$

(1) On sait que les $C_n H_{2n-1}$, demi-molécules des $C_n H_{2n-2}$, sont monatomiques ou triatomiques. Quand on ne spécifie pas, dans le nom, la quantité de Cl d'un composé, c'est qu'il s'agit d'un monochlorure.

Dans le second temps, l'ac. sulfovinique chloré, distillé avec l'eau, donne la *chlorhydrine du glycol correspondant :*

$$\underbrace{(C_n H_{2n} Cl)(HSO_4)}_{\text{Ac. sulfovinique chloré.}} + H_2O = \underbrace{(C_n H_{2n} Cl)(OH)}_{\text{Monochlorhydrine de glycol.}} + \underbrace{H_2SO_4}_{\text{Ac. sulf. régénéré.}}.$$

C'est au moins là ce que l'auteur a obtenu avec le *chlorure d'allyle.*

2° Une autre différence entre les isomères dont il s'agit nous est fournie par les acides chloroïdhydriques : alors qu'ils s'ajoutent aux chloroïdures d'allyle pour en faire des bichloroïdures de propylène, — ils donnent, avec les oléfines chloroïdées, non pas des bichloroïdures de ces oléfines, mais des bichloroïdures de leurs isomères les radicaux en *idène.* C'est, au moins, ce qu'a trouvé M. Reboul (*B.,* août 68, p. 129) pour l'éthylène brômé qui, traité par l'acide bromhydrique, donne, non du bibrômure d'éthylène $\begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{matrix}$, mais du bibrômure d'éthylidène $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHBr_2 \end{matrix}$. Ces expériences de M. Reboul sont encore inédites; leur résultat en est seulement signalé par M. Oppenheim.

§ II. — Nous parlerons maintenant de travaux qui prouvent que *tous les $C_n H_{2n-2}$ ne sont pas dualistiques* comme l'est le diallyle.

Ainsi, MM. Reboul et Truchot (*B.,* 67, VIII, 422) ont signalé, les premiers, *deux Séries isomériques de $C_n H_{2n-2}$* :

1° La Série unitaire ou acétylénique;

2° La Série dualistique ou allylique, résultant de $2C_n H_{2n-1}$ accolés. Les termes de cette dernière Série n'existent évidemment que dans les condensations paires, par conséquent tous les deux rangs.

Voici des termes déjà classés de ces deux Séries :

Série acétylénique.	Série allylique.
Hexoylène... $C_6 H_{10}$.	Diallyle... $\left\{ \begin{matrix} C_3 H_5 \\ C_3 H_5 \end{matrix} \right.$.
Décénylène.. $C_{10}H_{18}$.	Rutylène. $\left\{ \begin{matrix} C_5 H_9 \\ C_5 H_9 \end{matrix} \right.$.

Le rutylène a été obtenu par la potasse alcoolique, agissant sur le brômure de diamylène $C_{10} H_{20} Br_2$ de façon à lui enlever $H_2 Br_2$ (méthode de Pelouze et de M. Cahours).

— En agissant de même sur le brômure de triamylène $C_{15} H_{30} Br_2$, MM. Bauer et Verson [1] ont obtenu le bénylène $C_{15} H_{28}$ (acétylène de la Famille bénique), et sont conduits, par cette communauté d'origine avec le rutylène, à considérer ce bénylène comme appartenant aussi à la Série complexe, dont il serait (on le voit) un *terme impair*. Ce serait une combinaison de rutylène et d'amylène, ou mieux, ce qui représenterait une constitution spéciale, une union des deux restes $C_5 H_9$ par l'amylène (diatomique) : Bénylène $\left. \begin{matrix} (C_5 H_9)' \\ (C_5 H_{10})'' \\ (C_5 H_9)' \end{matrix} \right\}$.

§ III. — Selon M. Friedel (*C.-r.*, 14 déc. 68, p. 1192), ***il doit exister plus de deux Séries isomériques de*** $C_n H_{2n-2}$, car les carbures complexes ou allyliques de MM. Reboul et Truchot peuvent être formés par la soudure de $\frac{1}{2}$ molécules différant par leur constitution. C'est ainsi, par ex., qu'on doit théoriquement admettre 2 allyles $C_3 H_5$:

1° L'allyle ordinaire, qui est $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2 \end{matrix}$, comme nous le verrons à la condensation C_3;

2° L'allyle qu'on ne manquerait pas d'obtenir en traitant par Na le propylène chloré, et dont la constitution est $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C \\ \| \\ CH_2 \end{matrix}$, ainsi que nous l'allons établir à l'instant.

[1] *Bull Soc. ch.*, nov. 68, p. 394.

M. Friedel a déjà démontré que toute acétone donne, par PCl_5, un dérivé bichloré et un dérivé monochloré, de sorte que l'acétone ordinaire $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array}$ se change par là en $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CCl_2 \\ | \\ CH_3 \end{array}$ et en $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CCl \\ \| \\ CH_2 \end{array}$, — ce dernier chlorure (qui d'ailleurs peut dériver du premier, si on traite celui-ci par la potasse alcoolique) étant formé dans les deux cas avec élimination d'un ClH. Ce dernier corps, obtenu ainsi, est identique avec le propylène monochloré ordinaire, bien que le bichlorure qui est susceptible de lui donner naissance soit différent (¹) du chlorure de propylène. Ce chloropropylène $\begin{array}{c} CH_3, \\ | \\ CCl \\ \| \\ CH_2 \end{array}$, par déchloration, donnera évidemment un allyle ($\frac{1}{2}$ molécule) $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C \\ \| \\ CH_2 \end{array}$. Or, cet allyle, se soudant à lui-même, fournira un diallyle différant du diallyle ordinaire.

§ IV. — Ce même Mémoire de M. Friedel, au milieu des diverses Séries de C_nH_{2n-2} qu'il fait entrevoir, fournit un *Moyen général d'obtenir et de reconnaître les vrais homologues de l'acétylène* (²) :

1° *Moyen d'obtenir :* C'est (*a*) de traiter par PCl_5 une acétone mixte à radical acétyle

$$2\left[\begin{array}{c} C_nH_{2n+1} \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array}\right] + 2PCl_5 = 2POCl_3 + ClH + \begin{array}{c} C_nH_{2n+1} \\ | \\ CCl_2 \\ | \\ CH_3 \end{array} + \begin{array}{c} C_nH_{2n+1} \\ | \\ CCl \\ \| \\ CH_2 \end{array},$$

(¹) M. Naquet, *Principes de Chimie*, 2ᵉ édition, II, 409.

(²) Tous les travaux s'enchaînent, et les résultats publiés par un auteur aident souvent un autre auteur à mieux concevoir et à réaliser ce qu'il avait déjà dans la pensée : il n'est pas douteux que, dans l'espèce, la découverte de l'acétènylbenzine de M. Glaser (voir *Condensations* C_8 et C_9) n'ait été le prélude des découvertes que nous signalons ici. L'auteur nous semble en convenir tout le premier.

et ensuite (*b*) de déchlorhydrater par potasse alcoolique les deux chlorures ainsi obtenus, ce qui donne

$$\begin{array}{c} C_n H_{2n+1} \\ | \\ C \\ ||| \\ CH \end{array} \quad \text{ou} \quad \begin{array}{c} C\,(C_n H_{2n+1})' \\ ||| \\ CH \end{array} .$$

— Les $C_n H_{2n-2}$ de la vraie Série acétylénique ont donc pour formule générale $\begin{array}{c} C\,(C_n H_{2n+1})' \\ ||| \\ CH \end{array}$, c'est à dire doivent être considérés comme de l'acétylène $\begin{array}{c} CH \\ ||| \\ CH \end{array}$, dont un H est remplacé par un radical alcoolique; la portion invariable de la formule de constitution de ces corps est donc $C_2 H$.

2° *Moyen de reconnaître :* M. Tollens, voyant l'allylène $\begin{array}{c} C\,(CH_3)' \\ ||| \\ CH \end{array}$ précipiter Cu Cl ammoniacal et AO_3Ag ammoniacal tout comme l'acétylène $\begin{array}{c} CH \\ ||| \\ CH \end{array}$, a émis l'opinion que c'est l'H commun à ces deux carbures (l'H du groupe invariable $C_2 H$) qui est, chez eux, remplacé par $\frac{1}{2}$ Cu″ ou par Ag. S'il en est ainsi, cet H persistant dans la véritable Série acétylénique, les corps de cette Série se reconnaîtront à leur *propriété de se combiner avec cuivre et Ag.* C'est ce que M. Friedel a constaté sur le *propylacétylène* $\begin{array}{c} C\,(C_3 H_7)' \\ ||| \\ CH \end{array}$, obtenu par lui avec le méthylbutyryle $\begin{array}{c} C_3 H_7 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array}$ (1) par le procédé indiqué ci-dessus : ce propylacétylène, liquide à odeur alliacée, diffère de son isomère (2) le *valérylène-Reboul,*

(1) En parlant des acétones (ch. IV, art. 2), nous verrons que M. Popoff a démontré l'identité des acétones à méthyle et des acétones à acétyle qui sont de même formule brute : le méthylbutyryle est donc le même corps que le propylacétyle.

(2) Il manque toutefois une consécration à l'intéressant travail de M. Friedel : c'est l'analyse de son propylacétylène, qui n'a pu être faite faute de matière, de sorte que le nom du carbure n'est justifié que par le caractère général des réactions qui ont servi à l'obtenir.

par la propriété qu'il a de précipiter Cu Cl ammoniacal et AO_3Ag ammoniacal.

Le dichlorure de valérylène a fourni à M. Reboul, par déchlorhydratation, un C_nH_{2n-4}, le *valylène*, C_5H_6, qui est substituable par $\frac{1}{2}$ Cu, par Ag; mais rien ne s'oppose à ce que ce carbure contienne C_2H, bien que son générateur (valérylène) ne le contienne pas.

Art. 5. — Carbures relativement saturés.

§ Ier. — Les carbures C_nH_{2n-6}, comme nous le verrons à propos du camphre (condensation C_{10}), sont particulièrement obtenus, à l'exception de la benzine dont il n'y a guère que des traces, dans la décomposition du camphre par $ZnCl_2$ fondu. On a dans cette réaction les carbures du goudron de houille et, en outre, leur homologue immédiatement supérieur $C_{11}H_{16}$ (laurène ou laurol).

§ II. — MM. Fittig et Tollens (*Ann. ch. et ph.*, août 68, p. 464) préparent les C_nH_{2n-6} supérieurs en chauffant, au sein d'éther anhydre, en présence de Na_2, un carbure de même ordre inférieur et un carbure absolument saturé, monochloroïdés tous les deux :

$$\underbrace{C_n\overline{H_{2n-7}X\lambda}}_{\text{Chloroïdo-carbure benzénique.}} + \underbrace{C_n\overline{H_{2n+1}X\lambda}}_{\text{Chloroïdo-carbure forménique.}} + Na_2 = 2BrNa + \underbrace{C_{2n}H_{4n-6}}_{\text{Carbure benzénique.}}$$

MM. Fittig et König (*Ann. ch. et ph.*, août 68, p. 464) ont préparé ainsi l'éthylbenzine :

$$\underbrace{C_6H_5Br}_{\text{Bromobenzol.}} + \underbrace{C_2H_5Br}_{\text{Brométhane.}} + Na_2 = 2BrNa + \underbrace{C_8H_{10}}_{\text{Ethylbenzine.}}$$

Ce carbure, monobrômé et traité de même par brôméthane et Na_2, donne la diéthylbenzine ;

$$\underbrace{C_8 H_9 Br}_{\text{Brométhylbenzine.}} + \underbrace{C_2 H_5 Br}_{\text{Brométhane.}} + Na_2 = 2 Br Na + \underbrace{C_{10} H_{14}}_{\text{Diéthylbenzine.}}$$

§ III. — L'éthylbenzine ou hydrure de styrolène donnant, au rouge, entre autres produits, du toluol ou méthylbenzine et du xylol ou diméthylbenzine, M. Berthelot (*C.-r.*, 26 octob. 68, p. 847) a pensé qu'il obtiendrait les mêmes corps par chauffage au rouge de l'H et du styrolène : l'expérience a confirmé ces prévisions. Or, comme le styrolène est de la benzine éthylénée $C_6 H_4 (C_2 H_4)$, et comme la benzine est du triacétylène, on a là un *Moyen* indirect *de produire les homologues de la benzine par les premiers carbures de la Série grasse :* moyen qui est intéressant en présence de l'impossibilité de produire directement le toluène par combinaison du formène et de la benzine.

§ IV. — L'hydrogénation des carbures relativement saturés par $IHPH_3$ ne donne rien de net (M. Baeyer, *B.*, nov. 68, p. 420) : alors que benzine est inattaquée, — totuol se change en $C_7 H_{10}$ (un $C_n H_{2n-4}$), — et xylol en $C_8 H_{14}$ (un $C_n H_{2n-2}$).

§ V. — MM. Schultzen et Naunyn (*B.*, juillet 68, p. 61) ont administré à des chiens, à des hommes, les carbures relativement saturés $C_n H_{2n-6}$ et examiné les urines. Ils ont trouvé qu'en traversant l'organisme, ces carbures subissent la même oxydation que par acide azotique étendu :

La benzine $C_6 H_6$ se change en acide phénique;

Le toluène $C_7 H_8$, en acide hippurique, indiquant la production préalable d'acide benzoïque;

Le xylène $C_8 H_{10}$, en acide tolurique, indiquant la production préalable d'acide toluique.

Cet *acide tolvrique* $C_{10} H_{11} AO_3$ (acide glycocoltoluique) est le parfait homologue supérieur de l'acide hippurique $C_9 H_9 AO_3$; il contient 1 O de moins que l'acide anisurique, de même que l'acide toluique contient 1 O de moins que l'acide anisique. Toutefois, l'acide tolurique du xylène transformé ne ressem-

blerait pas tout à fait à l'acide tolurique que M. Kraut a signalé comme provenant de la transformation de l'acide toluique dans l'organisme. Mais, comme il y a divers acides toluiques, ce défaut de ressemblance n'a rien de bien étonnant.

CHAPITRE III

ALCOOLS.

Art 1er. — Alcools normaux ou gras.

M. Siersch a rappelé dans un Mémoire (*B.*, fév. 68, p. 136) les méthodes permettant de passer d'un alcool inférieur à un alcool supérieur; il a contrôlé deux d'entre elles, infirmant l'universalité de l'une, et confirmant, ainsi que M. Linnemann, la généralité de l'autre. MM. Siersch et Linnemann, en pratiquant cette dernière, ont obtenu en même temps des composés qui semblent être des alcalamides nitroso-dialcooliques.

M. Béchamp a fourni aussi un moyen, moyen nouveau, mais jusqu'à présent plus spéculatif que pratique, de passer d'un alcool inférieur à un alcool supérieur : c'est en même temps un moyen général d'obtention des acides gras monatomiques, et il doit être considéré comme à moitié physiologique pour les disciples de M. Pasteur, puisqu'il emploie la fermentation comme levier.

§ Ier. — *Méthodes purement chimiques pour passer d'un alcool inférieur à un alcool supérieur.* — Il y en a quatre connues jusqu'à ce jour :

1° La première repose sur l'identité, établie dans bien des cas par M. Schorlemmer, des hydrocarbures saturés C_nH_{2n+2} avec les radicaux alcooliques C_nH_{2n+1} (qui, doublés, deviennent, en effet, $C_{2n}H_{4n+2}$). Ainsi le méthyle $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}$ est identique avec l'hydrure d'éthyle : donc, monochloré, il donnera l'éther chlorhydrique qui, saponifié, fournira C_2H_6O. Avec le méthylure d'éthyle (obtenu par Na sur iodures de méthyle et d'éthyle) $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\} = C_3H_8$, on aura de même, par chloro-substitution, C_3H_7Cl (éther propylchlorhydrique), et, par saponifi-

cation de celui-ci, le propylol C_3H_8O. Avec l'éthyle C_2H_5, $C_2H_5 = C_4H_{10}$, on aura, de même, C_4H_9Cl, puis $C_4H_{10}O$ (butyrol); etc.

2° La deuxième méthode [1] repose sur ce fait que chaque acide $C_nH_{2n}O_2$ donne, si on distille un de ses sels, des carbures C_nH_{2n} ou C_nC_{2n+2}, qui sont de la condensation, mais aussi des carbures d'analyse ou d'une condensation inférieure ***et des carbures de synthèse ou d'une condensation supérieure.*** Depuis, M. Berthelot a fourni un autre moyen de condenser le C dans les carbures : c'est de les traiter, à l'aide de la chaleur ou de l'état naissant, par formène, éthylène (ou acétylène), ou benzine. Nous considérons tout cela comme ne formant qu'une même méthode : production de carbures condensés à l'aide de carbures plus simples, et non par identité avec ces carbures (comme la méthode Schorlemmer).

3° La troisième méthode repose sur l'identité de l'éther cyanhydrique d'une condensation avec le nitrile de la condensation immédiatement supérieure : l'hydratation de ce nitrile, par ébullition avec eau de chaux, fournit, à l'état de sel calcaire, l'acide de cette condensation supérieure. La distillation d'un mélange de ce sel calcaire et de formiate de chaux fournit (Piria, M. Limpricht) l'aldéhyde correspondante à l'acide :

$$C_n\overline{H_{2n-1}\frac{Ca''}{2}}O_2 + C\overline{H\frac{Ca''}{2}}O_2 = CO_3Ca' + C_nH_{2n}O.$$

Enfin, l'hydrogénation de cette aldéhyde par $HgNa_2$ conduit à l'alcool. — M. Siersch n'a pu obtenir d'aldéhyde propionique par distillation d'un mélange de propylate et de formiate de chaux. Cette troisième méthode n'est donc pas universelle, si elle est générale.

4° La quatrième méthode repose sur la tranformation par H

(1) Cette deuxième méthode n'est pas rappelée dans le Mémoire de M. Siersch ; elle est consignée vers la fin du chapitre Ier (Synthèse des carbures d'hydrogène) du livre de M. Berthelot intitulé : *Chimie organique fondée sur la synthèse.*

naissant (M. Mendius) des éthers cyanhydriques en monamines primaires de la Famille immédiatement supérieure : le chlorhydrate de cette monamine, chauffé avec nitrite d'Ag, dégage A et donne l'alcool de la Famille de la base :

$$C_n H_{2n+1} CA + 2H_2 = A\overline{H_2 (C_{n+1} H_{2n+3})'},$$

et

$$\underbrace{A\overline{H_2 (C_{n+1} H_{2n+3})'}, ClH}_{\text{Chlorhydrate de la base supérieure.}} + AO_2Ag = ClAg + A_2 + H_2O + \underbrace{HO(C_{n+1} H_{2n+3})'}_{\text{Alcool de la Famille supér}^{\text{re}}\text{.}}.$$

Cette dernière réaction correspond à la suivante, bien connue, qui est celle de la préparation de l'A, en chimie minérale, quand on veut remplacer le nitrite d'ammoniaque par ses père et mère (nitrite de potasse et $ClHAH_3$) :

$$A\overline{H_2 H}, ClH + AO_2K = ClK + A_2 + H_2O + HOH.$$

Pour préparer le chlorhydrate de l'alcaloïde, on traite l'éther cyanhydrique par Zn et ClH, et on dirige l'H, avec les vapeurs d'éther cyanhydrique qu'il entraîne avec lui, dans une solution d'acide chlorhydrique. Au lieu de la deuxième réaction (chauffage du chlorhydrate avec azotite ([1])), on pourrait dégager la base du chlorhydrate par la potasse et la faire passer dans de l'acide azoteux, ou bien opérer une double décomposition entre le chlorhydrate de cette base et le nitrite d'argent ([2]). Le nitrite, chauffé ensuite, donnerait l'alcool :

$$AO_2 A\overline{H_2 (C_n H_{2n+1})'} = A_2 + H_2O + HO (C_n H_{2n+1})'.$$

— A l'aide de ce procédé, M. Siersch a préparé l'isopropylol en partant du cyanure d'éthyle ([3]), l'alcool ordinaire en partant du cyanure de méthyle ([4]); M. Linnemann a même préparé le

([1]) Procédé Linnemann, *Ann. ch. et ph.*, avril 68, p. 504.

([2]) *B.*, août 68, p. 126. (M. Linnemann.)

([3]) *Ann. ch. et ph.*, avril 68, p. 504.

([4]) *Ann. ch. et ph.*, août 68, p. 469. La même préparation a été faite par M. Linnemann (*B.*, août 68, p. 126).

méthol ([1]) en partant de Cy H (éther cyanhydrique de la condensation C_0).

— En même temps que l'alcool ordinaire, M. Linnemann a obtenu un corps qui parait être (M. Lossen) la ***nitrosodiéthylamine,*** que M. Geuther a obtenue par l'action du nitrite de potasse sur le chlorhydrate d'éthylamine, selon l'égalité suivante :

$$\left.\begin{matrix}(AO)'\\K\end{matrix}\right\}O + 2\left(\frac{Cl}{AH_3\,(C_2H_5)'}\right) = A\left\{\begin{matrix}(AO)'\\(C_2H_5)'_2\end{matrix}\right. + ClK + ClAm + H_2O.$$

En même temps que l'isopropylol, M. Siersch a obtenu (*B.*, août 68, p. 127) un corps qui est l'homologue immédiatement supérieur de celui de M. Linnemann, c'est à dire qui a la composition de la ***nitrosodipropylamine*** $A\left\{\begin{matrix}(AO)'\\(C_3H_7)'_2\end{matrix}\right.$.

§ II. — *Méthode chimico-physiologique pour passer des alcools inférieurs aux supérieurs.*

D'expériences réalisées par M. Béchamp (*C.-r.*, 7 sept. 68, p. 558 à 562), il appert :

1° Que les alcools inférieurs fermentent si, étendus d'eau, on les met en présence de craie à microzymas et d'un peu de viande lavée ;

2° Que, dans ces fermentations, ils donnent : (*a*) la Série des alcools supérieurs à partir du premier homologue du corps en expérience ; (*b*) la Série des acides gras volatils monatomiques à partir de celui qui correspond au corps en expérience. Pour l'alcool ordinaire, seul bien observé jusqu'à présent, ce sont les alcool et acide caproïques qui prédominent ;

3° Que les alcools supérieurs se forment par condensation accompagnée d'une élimination de plus ou moins d'eau ; ex. : $2C_nH_{2n+2}O = C_{2n}H_{4n+2}O + H_2O$;

4° Que les acides gras volatils se forment par condensation accompagnée

([1]) *Ann. ch. et ph.*, août 68, p. 170.

D'une simple élimination de gaz des marais, s'il s'agit de l'acide correspondant à l'alcool : $2C_2H_6O = C_2H_4O_2 + 2CH_4$,

D'une élimination de gaz des marais et d'eau, s'il s'agit d'un acide de condensation paire : $3C_2H_6O = C_4H_8O_2 + 2CH_4 + H_2O$,

D'une élimination de gaz des marais et d'H, s'il s'agit d'un acide de condensation impaire : $2C_2H_6O = C_3H_6O_2 + CH_4 + H_2$.

Ces expériences de M. Béchamp sont intéressantes au double point de vue spéculatif et pratique : — *Au point de vue de la spéculation,* en ce qu'elles montrent une fois de plus les analogies que M. Berthelot, entre autres, a dès longtemps signalées entre les alcools et les matières sucrées ; — *Au point de vue de l'application,* en ce que, nous éclairant probablement un jour sur les causes de la formation des alcools supérieurs dans les fermentations industrielles, elles permettront peut-être de faciliter la production de tel ou tel alcool, fournissant ainsi le moyen de l'obtenir, lui particulièrement, d'une matière première toujours la même.

Art. 2. — Pseudalcools.

Les *pseudalcools* un peu condensés ne peuvent plus être préparés par l'action de l'oxyde d'argent humide sur un chloroïdhydrate de l'oléfine correspondante : M. Wurtz, par ex., a vainement essayé d'obtenir l'*hydrate de caprylène* $C_8H_{18}O$ par l'application, à l'iodhydrate correspondant, du procédé dont il est l'auteur. Mais M. de Clermont, un des élèves de ce maître, a tourné la difficulté (1) : il a, par double décomposition avec l'acétate d'argent, transformé l'iodhydrate d'octylène en acétate, et, par saponification de celui-ci, il a obtenu, entre autres produits, le *pseudalcool caprylique.* C'est bien le pseudalcool, car, par Br, il élimine de l'eau en donnant bromhydrate et brômure d'octylène.

Seulement, les caractères de ce corps se rapprochent plus de ceux du caprylol que ne se rapprochent les caractères des

(1) *B.*, sept. et octob. 68, p. 218.

alcools et pseudalcools inférieurs. On dirait qu'à mesure qu'avec la condensation augmente le nombre des isomères possibles, les différences existant entre ces isomères deviennent de moins en moins prononcées.

ART. 8. — Isalcools.

§ Ier. — *Production des isalcools par complication moléculaire.*

MM. Butlerow et Ossokin (*B.*, juin 68, p. 468) préparent les isalcools (car ils se sont assurés, par l'oxydation, — qui fournit les acétones correspondantes, — que ce sont bien des isalcools) en traitant l'iodhydrine d'un glycol inférieur par un radical organo-métallique.

Supposons qu'on veuille obtenir le plus simple des produits qui nous occupent, l'*isopropylol*, C_3H_8O :

On prend le glycol moniodhydrique $\left.\begin{matrix}(C_2H_4I)' \\ H\end{matrix}\right\} O$ ou $\left.\begin{matrix}(C_2H_4)'' \\ I \\ (OH)'\end{matrix}\right\}$ et on le traite par le zinc-méthyle $\left.\begin{matrix}(CH_3)' \\ (CH_3)' \\ Zn''\end{matrix}\right\}$, molécule pour molécule : on remplace alors l'H du dernier oxhydryle alcoolique par le zinc-hémiméthylé, qui est évidemment monatomique. Voici la réaction (qui est violente) :

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_4I)' \\ H\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}CH_3 \\ CH_3 \\ Zn''\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}(C_2H_4I)' \\ (Zn.CH_3)'\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}CH_3 \\ H\end{matrix}\right\}, \text{ qui se dégage.}$$

Le produit fixe de cette première opération est une masse cristalline que l'on soumet de nouveau à l'action du radical organo-métallique, mais en employant cette fois-ci deux molécules du produit pour une de zinc-méthyle : l'I de chacune de ces deux molécules est alors remplacé par du méthyle, selon l'égalité

$$2\left[\left.\begin{matrix}C_2H_4I \\ (Zn.CH_3)'\end{matrix}\right\} O\right] + \left.\begin{matrix}CH_3 \\ CH_3 \\ Zn''\end{matrix}\right\} = 2\left[\left.\begin{matrix}C_2H_4(CH_3)' \\ (Zn.CH_3)'\end{matrix}\right\} O\right] + \left.\begin{matrix}I \\ I \\ Zn''\end{matrix}\right\}.$$

Le produit diméthylé ainsi obtenu, étant traité par l'eau

(3e réaction), donne l'isalcool désiré, et voici comment : deux molécules d'eau $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\} O_2$ interviennent; la moitié de l'un des H_2 remplace le zinc-hémiméthylé, dont le méthyle est, par l'autre moitié, transformé en gaz des marais, alors que Zn″ remplace les 2H ainsi employés. Voici, du reste, l'égalité qui rend compte de cette dernière réaction :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_4\,(CH_3)\\(Zn.\,CH_3)'\end{matrix}\right\} O}_{\text{Produit final de l'action du zinc-méthyle.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\} O_2}_{\text{Eau.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_3H_7\\H\end{matrix}\right\} O}_{\text{Isopropylol.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}}_{\text{Gaz des marais.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}H_2\\Zn\end{matrix}\right\} O_2}_{\text{Hydrate de zinc.}}.$$

Le gaz des marais se dégage. On traite par l'eau Cl H, qui dissout l'hydrate de zinc, et l'isalcool obtenu, qui est huileux et forme couche à part, est séparé et rectifié.

— Tel est le procédé, qui a permis d'avoir, par un nouveau moyen, l'isopropylol. En employant le zinc-éthyle au lieu du zinc-méthyle, on a obtenu, de même, l'isobutyrol $C_4H_{10}O$, qui n'était possible, dans l'ancien procédé, qu'à l'aide de l'acétone mixte méthylpropionique, les acétones normales n'existant que toutes les deux condensations (C_3H_6O, $C_5H_{11}O$, $C_7H_{15}O$, etc.).

Ce procédé, fournissant d'emblée les isalcools des condensations paires, pourrait être, à l'occasion, un moyen indirect d'arriver aux acétones correspondantes.

§ II. — *Isoméries chez les Isalcools.*

M. Wurtz (*C.-r.*, 15 juin 68, p. 1179) a préparé un isamylol à l'aide de l'*éthylallyle* $C_3H_5\,(C_2H_5) = C_5H_{10}$, obtenu autrefois par lui à l'aide de la réaction du zinc-éthyle sur l'iodure d'allyle. Cette oléfine n'est pas identique avec l'amylène : son iodhydrate notamment n'a pas le même point d'ébullition et est loin d'être attaqué aussi facilement et aussi complètement par Ag_2O humide; de plus, dans cette attaque, il ne donne pas de pseudamylol.

Cet iodhydrate d'éthylallyle, transformé en acétate par double

décomposition avec l'acétate d'Ag, puis saponifié (opération qui exige chaleur et solution très concentrée de potasse), donne un produit qui diffère par quelques caractères physiques et de l'amylol, et du pseudamylol, et de l'isamylol qu'a obtenu M. Friedel par l'hydrogénation du méthylbutyral $\left.\begin{matrix} C_4H_7O \\ CH_3 \end{matrix}\right\}$.

L'oxydation chrômique de ce produit ne donne qu'un mélange d'acides acétique et propionique. Mais son oxydation manganique fournit, avant ce mélange, une acétone $C_5H_{10}O$: il s'agit donc bien d'un isamylol $C_5H_{12}O$, et l'éthylallyle n'est autre chose qu'une *isamylène.*

Si nous avons exposé ici cette manière d'obtenir des isalcools, c'est parce que le procédé suivi par M. Wurtz pour l'obtention d'un des isamylols nous paraît susceptible de généralisation. Mais nous reviendrons, à la condensation C_5, sur le corps particulier qui a servi ici d'ex., et nous exposerons là les idées de son auteur sur sa constitution.

Art. 4. — Phénols.

On sait que M. Wurtz a donné un procédé de passage d'un phénol au phénol supérieur, procédé qui consiste à brômer le phénol qu'on a et à faire l'éther méthylique de ce brômo-phénol, qu'on traite ensuite, au sein d'un menstrue convenable (l'éther anhydre, par ex.), par de l'iodure de méthyle et par un excès de sodium. Le sodium prend le brôme de l'éther du phénol et l'iode de l'iodure de méthyle; le méthyle se met à la place du brôme enlevé, et l'on a l'éther méthylique du phénol immédiatement supérieur, qui, traité par IH, devient ce phénol par suite du remplacement par H du méthyle extra-radical. Nous verrons un ex. de l'application de ce procédé à la condensation C_7 (production du crésol correspondant à l'ac. oxybenzoïque)

CHAPITRE IV.

ALDÉHYDES.

Art. 1er. — **Aldéhydes en général.**

M. Hugo Schiff (1) a trouvé que les bisulfites des alcalis minéraux ne sont pas seuls à se combiner avec les aldéhydes. Le bisulfite d'ammoniaque, analogue aux bisulfites de potasse et de soude, fait penser aux bisulfites des bases organiques, et ceux-ci aussi (2) se combinent avec les aldéhydes. On réalise ces combinaisons par le mélange des solutions éthérées des deux corps, ou bien en faisant arriver SO_2 dans solution éthérée de l'alcali et de l'aldéhyde. L'auteur a préparé entre autres composés :

Le *bisulfite d'aniline et d'aldéhyde ord.* $SO_2, AH_2(C_6H_5), C_2H_4O$;
Le *bisulfite d'amylamine et de valéral* $SH_2O_3, AH_2(C_5H_{11}), C_5H_{10}O$;
Le *bisulfite d'amylamine et d'hydrure de benzoyle*

$$SH_2O_3, AH_2(C_5H_{11}), C_7H_6O.$$

Tous ces composés, par la chaleur ou par alcalis en excès, produisent eau, SO_2 et des diamines tertiaires à deux radicaux d'aldéhyde et deux radicaux de l'ammoniaque organique. Ex. :

$$\underbrace{2\,[SO_2, AH_2(C_6H_5), C_2H_4O]}_{\text{Bisulfite d'aniline et d'aldéhyde ordinaire.}} = 2H_2O + 2SO_2 + \underbrace{A_2 \left\{ \begin{matrix} (C_2H_4)''_2 \\ (C_6H_5)_2 \end{matrix} \right.}_{\text{Diéthylidène-diphényl-diamine.}}$$

Les acétones, que l'on sait aujourd'hui être des aldéhydes, se combinent aussi avec les bisulfites (et avec les sulfites) des bases organiques. M. Schiff a préparé le bisulfite d'amylamine et d'acétone ordinaire $SH_2O_3, AH_2(C_5H_{11})', C_3H_6O$, le bisulfite d'aniline et de cette même acétone $SH_2O_3, AH_2(C_6H_5)', C_3H_6O$.

On sait que Laurent avait rapproché l'isatine des aldéhydes

(1) *B.*, août 68, p. 134. Travail faisant suite à celui du t. VII, p. 445.

(2) Les sulfites neutres des ammoniaques organiques se comportent de même.

par quelques caractères, et notamment par les combinaisons qu'elle peut contracter avec les bisulfites alcalins. Quand nous traiterons de ce produit d'oxydation de l'indigo, nous signalerons des combinaisons analogues qu'il contracte avec les bisulfites des ammoniaques organiques.

ART. 2. — **Acétones.**

§ Ier. — ***Réaction générale des Oléfines monobrômées et nouveau procédé général de préparation des Acétones.*** (M. LINNEMANN, *Ann. ch. et ph.*, avril 68, p. 499.)

Les $C_n H_{2n}$ monobrômés, traités par l'acétate de mercure en présence d'un excès d'eau acétique (on pourrait employer tout autre sel de mercure à acide faible, à acide incapable de réagir sur le produit à obtenir), se transforment en acétone de même condensation :

$$\underbrace{2C_n\overline{H_{2n-1}Br}}_{\text{Oléfine brômée.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_2H_3O)'_2\\ Hg''\end{matrix}\right\}}_{\text{Acétate de mercure.}} O_2 + 2H_2O = \underbrace{2C_nH_{2n}O}_{\text{Acétone.}} + \underbrace{2C_2H_4O_2}_{\text{Ac. acétique.}} + Br_2Hg''.$$

Par ce procédé, M. Linnemann a préparé :

L'acétone ordinaire avec le propylène monobrômé (l'acétone ord., par sa condensation, appartient à la Famille propylique);

La propione avec l'amylène monobrômé (la propione, par sa condensation, appartient à la Famille valérique).

§ II. — *De l'isomérie chez les Acétones.*

Nous allons faire l'exposé de deux travaux fournissant des matériaux pour l'étude de cette question. Le premier conclurait à l'identité, le second à l'isomérie des Acétones de même condensation. Nous en ferons suivre l'exposition de réflexions personnelles.

— 1° ***Travail de M. Popoff paraissant conclure à l'absence d'isomérie chez les Acétones*** (*B.*, juin 68, p. 471) :

On sait qu'on peut préparer les acétones — non seulement

par la distillation sèche du sel calcoïdique des acides monobasiques, — mais encore, puisque ce sont des combinaisons du radical-d'acide d'une condensation avec le radical-alcoolique d'une autre, par action du chlorure du premier radical sur le composé zincique du second.

On peut obtenir des acétones de même formule par ce second moyen, en croisant les radicaux de manière à ce qu'ils se compensent et donnent la même condensation. M. Popoff a voulu voir si les composés obtenus dans ce cas sont identiques ou isomères.

Il a préparé l'acétone butyrique C_4 par chlorure de propionyle C_3 et zinc-méthyle C_1, et aussi par chlorure d'acétyle C_2 et zinc-éthyle C_2 : les produits ont été identiques.

Il a préparé l'acétone œnanthique C_7 par chlorure de caproyle C_6 et zinc-méthyle C_1, et aussi par chlorure d'acétyle C_2 et zinc-amyle C_5 : les produits ont encore été identiques.

— 2° *Travail de MM. Frankland et Duppa rappelant une isomérie d'Acétones déjà signalée dans la condensation C_6 et en signalant une seconde* (*B.*, nov. 68, p. 402) :

Les Acétones ont leur O attaché à un C birivé : elles sont donc toujours terminées à chaque bout par un radical $C_n H_{2n+1}$ qui est au moins le méthyle. D'où il suit qu'on peut noter l'acétone ordinaire $\begin{matrix} CO\ (CH_3)' \\ \vert \\ CH_3 \end{matrix}$ au lieu de $\begin{matrix} CH_3 \\ \vert \\ CO \\ \vert \\ CH_3 \end{matrix}$, et diverses acétones plus condensées de la même façon, sauf à mettre divers radicaux alcooliques au lieu des H satellites du C non oxydé. Ces H peuvent aussi être remplacés par des résidus monatomiques d'acides ou d'éthers bibasiques, tels que le carboxyle $(CO.OH)'$, le reste $(CO.OC_2H_5)'$ du carbonate d'éthyle $CO\left\{\begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix}\right.$. Ces H peuvent encore être sodo, kali, etc., substitués. D'où le nom, par ex., de *sodacétone-carbonate d'éthyle* pour le composé $\begin{matrix} CO.CH_3 \\ \vert \\ CHNa\ (CO.OC_2H_5)' \end{matrix}$, qui se produit, selon MM. Frankland

et Duppa, en même temps que le sodacétate d'éthyle, dans l'action du sodium sur l'acétate d'éthyle.

Cette sodacétone-carbonate d'éthyle est le point de départ d'un ***Procédé particulier d'obtention des Acétones,***— qui consiste à la traiter par des iodures alcooliques, ou à traiter, au lieu d'elle, le dérivé sodé brut de l'éther acétique. Le radical de l'iodure prend la place du sodium enlevé par l'iode, et, dans le dernier cas, on a à la fois un éther et une acétone condensés; cette dernière bouillant plus tard, on sépare les deux produits par distillation fractionnée.

C'est ainsi qu'en traitant les dérivés sodés de l'éther acétique par un excès d'iodure d'isopropyle, MM. Frankland et Duppa ont obtenu : 1° l'éther d'un *isomère de l'acide valérique* dont il sera question à la condensation C_5; 2° l'*isopropacétone-carbonate d'éthyle,* explicable, elle, par l'équation suivante :

$$\underbrace{\begin{matrix} CO.\,CH_3 \\ | \\ CH\,Na\,(CO.\,OC_2\,H_5)' \end{matrix}}_{\text{Sodacétone-carbonate d'éthyle.}} + \underbrace{(\beta C_3 H_7)'\,I}_{\text{Iodure d'isopropyle.}} = Na\,I + \underbrace{\begin{matrix} CO.\,CH_3 \\ | \\ CH\,(\beta C_3 H_7)'\,(CO.\,OC_2H_5)' \end{matrix}}_{\text{Isopropacétone-carbonate d'éthyle.}}.$$

Pour débarrasser ce dernier produit du radical monatomique du carbonate d'éthyle et avoir en conséquence l'*isopropacétone,* les auteurs ont fait bouillir avec eau de baryte :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} (CO)'' \\ (C_2\,H_5)' \\ (-)' \end{matrix}\right\} O''\,(-)''}_{= CO.\,OC_2\,H_5.} + \underbrace{\left.\begin{matrix} H_2 \\ Ba'' \end{matrix}\right\} O_2}_{\text{Eau de baryte.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} (CO)'' \\ Ba'' \end{matrix}\right\} O_2}_{\text{Carbonate de baryte.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} H \\ (C_2\,H_5)' \end{matrix}\right\} O}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{H}_{\text{se substituant à } (CO.\,OC_2\,H_5)'.} \;;$$

et ont obtenu ainsi un isomère $\begin{matrix} CO.\,CH_3 \\ | \\ CH_2\,(\beta C_3\,H_7)' \end{matrix}$ de l'éthyle-butyral ($C_2 + C_4$) et du méthyle-valéral ($C_1 + C_5$) de M. Williamson.

Dans la réaction fondamentale, — et comme troisième corps qu'ils n'ont pas isolé, — les auteurs ont constaté la production de la ***diisopropacétone-carbonate d'éthyle*** $\begin{matrix} CO.\,CH_3 \\ | \\ C\,(\beta C_3H_7)'_2\,(CO.\,OC_2\,H_5)' \end{matrix}$.

— 3° *Réflexions :*

L'identité qu'a constatée M. Popoff ne pouvait pas manquer d'exister, du moment que ce savant n'a opéré que par addition du méthyle dans un cas, de l'acétyle dans l'autre, car une acétone $\begin{matrix} C_n H_{2n+1} \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$ peut être indifféremment obtenue par soudure de CH_3 à $\begin{matrix} C_n H_{2n+1} \\ | \\ CO \end{matrix}$ ou par soudure de $\begin{matrix} CO \\ CH_3 \end{matrix}$ à $C_n H_{2n+1}$; en d'autres termes, il ne peut y avoir qu'identité entre $\begin{matrix} C_n H_{2n+1} \\ | \\ CO \\ \cdots|\cdots \\ CH_3 \end{matrix}$ et $\begin{matrix} C_n H_{2n+1} \\ \cdots|\cdots \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$. Ce que l'auteur devrait faire maintenant, ce serait de préparer et d'examiner des acétones dont l'O occuperait une place autre que la deuxième en partant d'un bout : il pourrait, par ex., maintenant qu'il connaît celle des acétones œnanthiques qui est $\begin{matrix} C_5 H_{11} \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$, préparer celles qui sont $\begin{matrix} C_4 H_9 \\ | \\ CO \\ | \\ C_2 H_5 \end{matrix}$ et $\begin{matrix} C_3 H_7 \\ | \\ CO \\ | \\ C_3 H_7 \end{matrix}$, et voir si elles diffèrent ou non du corps qu'on peut aussi bien nommer *méthyl-caproylal* que *amyl-acétal.*

Il est éminemment probable qu'il constaterait des différences. On en a constaté, en effet, comme le rappelle le deuxième Mémoire dont nous avons fait l'exposition, entre le méthyle-valéral $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO \\ \cdots|\cdots \\ CH_3 \end{matrix}$ et l'éthyle-butyral $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO \\ \cdots|\cdots \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$.

Mais, indépendamment de cette raison d'isomérie fournie

par le rang du C satellité d'O, il en est une autre qui milite incontestablement en faveur de la possibilité de différences chez les Acétones de même formule brute, lorsque ces acétones sont quelque peu condensées : c'est la constitution spéciale du radical $C_n H_{2n+1}$ contenu dans ces corps. On comprendrait difficilement qu'il n'y eût pas identité entre la propacétone

CH_3 | CH_2 | CH_2 ⋯|⋯ CH_2 | CO | CH_3 et le méthyle-valéral CH_3 | CH_2 | CH_2 | CH_2 | CO ⋯|⋯ CH_3. Mais on comprend très bien

que MM. Frankland et Duppa aient trouvé chez l'isopropacétone $H_2C(-COCH_3)-CH(CH_3)_2$ des propriétés spéciales.

$$
\begin{array}{ccc}
 & & CH_3 \\
 & & | \\
H_2\,C & - & CH \\
| & & | \\
CO & & CH_3 \\
| & & \\
CH_3 & &
\end{array}
$$

Nous partagerons donc l'opinion des chimistes qui croient à la possibilité d'isoméries chez les Acétones.

§ III. — *Acétones mixtes, à radical-oxygéné diatomique et à deux radicaux-d'alcools monatomiques.* (M. Wischin, *B.*, juin 68, p. 476.)

— Par l'action de $2P\,Cl_5$ sur l'acide phtalique $C_8H_6O_4 = \left.\begin{matrix}(C_8H_4O_2)''\\ H_2\end{matrix}\right\} O_2$, on a $2PO\,Cl_3 + 2Cl\,H + (C_8H_4O_2)''\,Cl_2$. Ce dernier corps, nommé par l'auteur chlorure d'acide phtalique, serait mieux nommé *chlorure de phtalyle.*

Si on verse goutte à goutte du zinc-éthyle dans ce chlorure, en modérant la réaction par addition de benzine, on obtient un composé appartenant au double type Cl H, dont les 2 Cl sont remplacés par le phtalyle et chacun des 2 H par un éthyle; — composé qui est donc comparable à une acétone mixte d'acide monobasique. Voici la réaction :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C_8H_4O_2)'\\ Cl_2\end{matrix}\right\}}_{\text{Chlorure de phtalyle.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}Zn'\\ C_2H_5\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}}_{\text{Zinc-éthyle.}} = \left.\begin{matrix}Zn'\\ Cl_2\end{matrix}\right\} + \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_8H_4O_2)'\\ C_2H_5\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}}_{\text{Acétone diéthyl-phtalique.}}.$$

Au lieu de ce nom d'*Acétone diéthyl-phtalique,* l'auteur emploie celui de phénylène diéthylacétone, correspondant à une notation spéciale $\begin{matrix}C_6H_4\\ (C_2H_5)_2\end{matrix}\begin{bmatrix}CO\\ CO\end{bmatrix}$ du corps, adoptée par lui.

— L'action du zinc-éthyle sur le chlorure de succinyle donne de même une Acétone mixte d'acide bibasique, que l'auteur appelle éthylène diéthylacétone :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C_4H_4O_2)'\\ Cl_2\end{matrix}\right\}}_{\text{Chlorure de succinyle.}} + \left.\begin{matrix}Zn'\\ C_2H_5\\ C_2H_5\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Zn'\\ Cl_2\end{matrix}\right\} + \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_4H_4O_2)'\\ C_2H_5\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}}_{\text{Acétone diéthyl-succinique.}}.$$

— Toutefois, les deux produits ci-dessus ne se combinent pas avec les bisulfites alcalins.

CHAPITRE V.

ACIDES.

Art. 1er. — Acides en général.

§ Ier. — *Électrolyse des acides et des sels organiques.* (M. Bourgoin, *B.,* janv. 68, p. 34 à 41; M. Berthelot, *B.,* févr. 68, p. 103 et 104; M. Bourgoin, *B.,* avril 68, p. 301; juin, p. 427, 431; juillet, p. 3.)

— M. Bourgoin a fait, sur l'électrolyse de l'acide formique et des formiates, des remarques expérimentales qui l'ont conduit à donner, de l'électrolyse des acides et des sels organiques, une théorie admettant tout d'abord des faits identiques à ceux qui se passent en chimie minérale : Il y aurait, dans les deux cas, dégagement de l'H ou du métal au pôle —, de l'acide anhydre et de l'O de la base au pôle + (1); seulement, en chimie organique, l'O naissant opérerait ensuite, à ce dernier pôle, des phénomènes secondaires de combustion, et c'est là ce qui expliquerait les faits presque constants de production d'acide CO_2 (et d'autres corps variés). — Si le sel organique est seul électrolysé, il y a un rapport spécial, pour chaque genre, entre l'O de la base et les éléments combustibles de l'acide, rapport déterminé par la composition même de l'acide et par sa basicité : aussi se produit-il, pour chaque genre, une oxyda-

(1) M. Bourgoin (*B.,* sept. et oct. 68, p. 207) a confirmé cette théorie générale de l'électrolyse, d'après laquelle l'eau, non décomposée, ne servirait que de véhicule et de corps hydratant, en faisant voir qu'avec un acide ne s'électrolysant pas (acide borique), on n'a aucun dégagement de gaz aux pôles, et que le poids d'O fourni au pôle + par une solution de potasse est rigoureusement égal au poids d'O contenu dans la potasse électrolysée. Quand c'est la potasse qui est en expérience, l'alcali se régénère au pôle — par le fait de K; quand c'est SO_4H_2, cet acide se régénère au pôle + par le fait de SO_3.

tion spéciale, constamment la même, que l'auteur appelle ***oxydation normale ou caractéristique de l'acide organique;*** c'est ainsi qu'on a :

Avec l'acide acétique, $C_4H_6O_3 + O = 2CO_2 + C_2H_6$ (méthyle), corps que M Schützenberger a obtenus aussi en traitant l'ac. acétique anhydre par BaO_2;

Avec l'ac. oxalique, $C_2O_3 + O = C_2O_4$;

Avec l'ac. formique, $C_2H_2O_3 + O = CO_2 + CH_2O_2$;

Avec l'ac. tartrique, $C_4H_4O_5 + O = 2CO_2 + C_2H_4O_2$;

Avec l'ac. malique (intermédiaire),

$C_4H_4O_4 + O = 2CO_2 + C_2H_4O$ (intermédiaire);

Avec l'ac. succinique, $C_4H_4O_3 + O = 2CO_2 + C_2H_4$.

— Si le sel organique est électrolysé en présence d'un sel alcalin, comme on l'a fait jusqu'ici, on aura alors, pour opérer combustions au pôle +, l'O de la base des deux sels, et on pourra avoir des oxydations secondaires de l'acide organique anhydre plus profondes que l'oxydation normale et pouvant même aller jusqu'à une combustion complète : c'est ainsi que par une oxydation quasi-totale, l'acide succinique anhydre peut donner lieu à l'égalité suivante :

$$C_4H_4O_3 + 6O = 3CO_2 + CO + 2H_2O.$$

Quand l'acide est très carburé et monobasique, l'***oxydation normale fait défaut*** ou est presque négligeable : on comprend, en effet, que l'unique O de la base d'une benzoate ne puisse pas faire grand'chose en présence d'un ac. anhydre $C_{14}H_{10}O_3$ et qu'il ne donne que des ***bribes*** de CO et de CO_2; on aura un peu plus de ces produits de combustion avec de la potasse ajoutée au sel neutre (à cause de l'O qui viendra alors s'ajouter à celui de la base du sel); mais, avec le sel neutre ou avec l'acide, on verra surtout, comme effet principal, l'acide se concentrer au pôle + et s'y réhydrater. Toutes ces inductions ont été vérifiées par M. Bourgoin.

Dans les exemples d'oxydation normale cités plus haut, on a

pu remarquer la différence des produits fournis par les acides acétique et formique. Le premier donnant

$$C_4 H_6 O_3 + O = 2CO_2 + C_2 H_6,$$

le second devrait donner

$$C_2 H_2 O_3 + O = 2CO_2 = H_2;$$

or, au lieu de cela, il donne de l'ac. formique hydraté $CH_2 O_2$, un des $2CO_2$ restant uni aux 2H. M. Bourgoin a voulu voir si, avec une solution modérément alcaline d'une molécule formiate et d'une molécule acétate, il aurait du formène $2\overline{CH_3 H}$ et de l'ac. CO_2 pour seuls produits. Il a eu (*Soc. ch.*, août 68, p. 108) CO_2, CO, O, $C_2 H_6$, un peu de $C_2 H_4$, mais il n'a pas eu de CH_4. Il conclut de là que le $C_2 H_6$ donné par les acétates est de l'hydrure d'éthylène $C_2 \overline{H_4 H_2}$ et non du diméthyle; ou, si l'on aime mieux, et ainsi que l'a montré M. Schorlemmer, que ces deux carbures-là sont identiques.

Un trait distinctif de l'électrolyse des sels à ac. organique, c'est que, alors qu'en chimie minérale c'est le pôle — qui éprouve en général la perte la plus grande, ici, au contraire, c'est le pôle +. M. D'Almeida a expliqué le fait en chimie minérale (*Traité d'électricité* de M. Gavarret, I, 497) en faisant remarquer que le liquide du compartiment — ne tarde pas à être alcalin alors que celui du compartiment + devient acide, et en rappelant que, les acides étant plus conducteurs que les alcalis, la portion du courant total conduite par le composé salin est plus faible dans le compartiment + (puisque là l'acide *voiture* une plus grande part de ce courant) que dans le compartiment —, où l'alcali, moins bon conducteur, laisse cheminer au travers du sel une plus grande part du courant analyseur. Une explication de même ordre convient au fait inverse que l'on constate en chimie organique, et M. Bourgoin la donne : si, là, c'est le voisinage du pôle + qui éprouve la plus grande perte, c'est parce que les acides organiques, à l'opposé des autres, sont des corps de faible conductibilité, — d'une

conductibilité qui est inférieure à celle des bases qu'on ne tarde pas à avoir dans le voisinage de l'électrode —.

L'électrolyse du succinate de potasse fournit au pôle +, en sus de CO_2 et de $C_2 H_4$ (produits normaux), le dérivé-par-oxydation le plus prochain de $C_2 H_4$, qui est $C_2 H_2$. M. Berthelot a également rencontré l'acétylène à ce pôle, dans l'électrolyse de l'aconitate, du benzoate de potasse. Le savant professeur du Collége de France et de l'École de Pharmacie a déjà montré que ce carbure est un produit presque constant de la combustion incomplète des matières organiques : mais il ne l'avait obtenu qu'à une température élevée (par chaleur ou par étincelle électrique), et il y avait lieu de se demander si c'était l'oxydation ou la *pyrolyse* (1) qui lui avait donné naissance. On sait, en effet, que la dernière peut très bien l'engendrer. Mais on voit aujourd'hui que la première le peut également, puisqu'il n'y a qu'elle à invoquer dans les expériences de MM. Berthelot et Bourgoin, faites sur des solutions et à froid.

§ II. — M. Fleury a donné un *Procédé nouveau d'obtention des émétiques* et autres sels doubles de métaux sesqui et équioxydés (*C.-r.*, 9 nov. 68, p. 957) : au lieu de compter sur la solubilité du produit à obtenir (comme on fait lorsqu'on prépare l'émétique proprement dit, la crème de tartre soluble), il compte, lui, au contraire, avec Berthollet, et comme on fait dans la plupart des cas, sur le peu de solubilité de ce produit. Il met en présence, dans un milieu acétique ou sodique (le milieu acide convient mieux pour alumine, ferricum, chrômicum, le milieu alcalin pour Sb ou Bi), l'ac. polybasique, un sel du sesquioxyde et un sel du protoxyde : le précipité, fréquemment floconneux, devient le plus souvent cristallin après quelques jours.

L'auteur a obtenu ainsi des corps qu'il croit bien, d'après divers essais qualitatifs, être des émétiques, et il a obtenu

(1) *Pyrolyse* (Nob.) signifie *analyse par le feu*, comme *électrolyse* signifie *analyse par l'électricité*.

des émétiques citriques et maliques aussi bien que des tartriques. Il déclare s'occuper de l'analyse quantitative de ses produits et comprend parfaitement combien elle sera utile pour justifier ses dires, pour montrer l'état d'oxydation des deux métaux et éloigner l'idée de tout mélange dans le cas où la cristallisation n'est pas nette et unique.

Art. 2. — Acides monatomiques de la Série grasse.

Le radical organo-sodique d'une condensation, $C_n H_{2n+1} Na$, ne diffère du sel sodique de l'acide monatomique complet immédiatement supérieur, $C_{n+1} \overline{H_{2n+1}} Na O_2$, que par CO_2 : aussi peut-on préparer l'acide $C_n H_{2n} O_2$ d'une condensation par CO_2 agissant sur le radical organo-sodique de la condensation immédiatement inférieure.

De même qu'on avait déjà préparé [1] l'acide acétique par acide carbonique sur méthyl-sodium, l'acide propionique par acide carbonique sur éthyl-sodium,

MM. Wanklyn et Schenk (*B.*, avril 68, p. 322) préparent l'acide caproïque par acide carbonique sur amyl-sodium.

Détails : par amalgame de sodium sur iodure d'amyle, on a mercure-amyle; celui-ci, digéré avec Zn, donne zinc-amyle, et zinc-amyle, par sodium, fournit le radical organo-métallique voulu. Par courant de CO_2, amyl-sodium devient caproate de soude : $C_5 H_{11} Na + CO_2 = C_6 \overline{H_{11} Na} O_2$. Ce caproate, repris par l'eau, évaporé à siccité et distillé avec acide sulfurique, donne l'acide caproïque $C_6 H_{12} O_2$.

[1] *D'autres acides peuvent être obtenus par ce moyen :* C'est ainsi que nous verrons plus loin l'ac. cinnamique $C_9 H_8 O_2$ préparé avec le styrol ou cinnamène $C_8 H_8$.

Art. 3. — Acides monatomiques de la Série aromatique.

§ I[er] — *Passage de la monamine d'une Famille à l'acide monatomique à 20 de la Famille immédiatement supérieure.* (M. Hofmann, *B.*, juin 68, p. 484.)

— Lorsqu'on distille deux molécules d'aniline avec une d'acide oxalique $\left.\begin{matrix}(C_2O_2)''\\H_2\end{matrix}\right\} O_2$, on rive, par le radical *oxalyle,* les deux monamines en une diamide et on a diphényloxamide :

$$\left.\begin{matrix}(C_2O_2)''\\H_2\end{matrix}\right\} O_2 + 2A\left\{\begin{matrix}(C_6H_5)'\\H\\H\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\} O_2 + A_2\left\{\begin{matrix}(C_6H_5)'_2\\(C_2O_2)''\\H_2.\end{matrix}\right.$$

Mais, si on ne fait agir qu'une molécule d'aniline sur une molécule d'acide oxalique et si on chauffe vite et fort, on ne fait que des traces de cette diamide, on a une monamide formylique, qui s'explique par la séparation de CO de l'acide oxalique (laissant cet acide à l'état d'hydrate carbonique qui se scinde aussitôt) et par son transport sur un H de l'aniline, qui devient alors *formyle* CHO ([1]) :

$$\underbrace{CO, CO_2, H_2O}_{\text{Acide oxalique.}} + \underbrace{\overline{AH_2(C_6H_5)'}}_{\text{Phénylamine.}} = \underbrace{\overline{AH(CHO)'(C_6H_5)'}}_{\text{Phénylformamide.}} + CO_2 + H_2O.$$

La phénylformamide peut perdre une molécule d'eau et devenir nitrile, c'est à dire cyanure de phényle :

$$\overline{AH(CHO)'(C_6H_5)'} = H_2O + (CA)'(C_6H_5)'.$$

([1]) Cette distillation d'acide oxalique et d'aniline, molécule pour molécule, s'accompagne des réactions secondaires que voici : — 1° Une certaine quantité de phénylformamide se détruit (ou plutôt ne se forme pas) et laisse alors à sa place aniline et oxyde de carbone ; — 2° Quoiqu'on chauffe vite et fort, il se produit toujours un peu de diphényloxamide qui, perdant ensuite CO, donne diphénylcarbamide [Ou bien, dirons-nous, il y a une certaine quantité de (CO)'' qui rive deux anilines en une diamide] ; — 3° Enfin, par l'intervention d'une deuxième molécule d'aniline venant, sur quelques points, agir sur le produit principal, il se fait Cy H et diphénylamine :

$$\overline{AH(CHO)'(C_6H_5)'} + \overline{AH_2(C_6H_5)'} = AH(C_6H_5)'_2 + CAH + H_2O.$$

Or, cette amide et ce nitrile contiennent un atome de C de plus que l'ammoniaque qui a engendré la première immédiatement, et la seconde médiatement. Cette amide et ce nitrile sont donc de la Famille immédiatement supérieure, de la Famille benzoïque. Il n'y a qu'à les hydrater par saponification, qu'à les faire bouillir avec de la soude, pour, dégageant de l'ammoniaque ordinaire, avoir l'acide à l'état de sel sodique dont Cl H libérera l'élément électro-négatif.

— Une molécule de toluidine, distillée vite et fort avec une molécule d'acide oxalique, donne de même benzylformamide et cyanure de benzyle ou toluonitrile; et l'hydratation de ces deux amides fournit un acide toluique; — de sorte qu'on passe ainsi encore d'une Famille (C_7) à la Famille immédiatement supérieure (C_8).

— Ce procédé, qui est général, a de l'analogie avec celui qui permet également, par les éthers cyanhydriques ou nitriles, de passer d'une Famille grasse à la Famille de condensation immédiatement supérieure.

Il peut s'appliquer à des ammoniaques contenant des radicaux aromatiques monatomiques d'autre formule que celle ($C_n H_{2n-7}$) de la Série normale. M. Hofmann s'en est servi pour obtenir, avec la naphtylamine $\overline{AH_2 (C_{10} H_7)'}$ l'acide fondamental à 2O de la Famille immédiatement supérieure à la naphtalique. Nous signalerons ce travail spécial en son lieu, en faisant la revue des Mémoires n'ayant qu'un intérêt de Familles.

§ II. — Si le procédé de M. Hofmann fait passer de la monamine d'une Famille à l'acide monatomique à 2O de la Famille suivante, celui de ***M. Merz nous conduit au même corps en partant du carbure relativement saturé.*** (*B.*, juillet 68, p. 47.)

La combinaison sulfurique de ce carbure [hydrate de sulfophényloïde $\left.\begin{matrix}(C_n H_{2n-7} SO_2)' \\ H\end{matrix}\right\} O$] voit son radical se disloquer quand, après l'avoir transformée en sel de potasse, on traite

ce sel par du Cy K : il se fait alors, en autres produits, du cyanure (1) du radical monatomique $C_n H_{2n-7}$ de la Famille, cyanure qui est le nitrile de la condensation suivante. Il n'y a donc, ici encore, qu'à saponifier ce nitrile pour tomber sur un sel de l'acide à 2O contenant 1 C de plus. C'est ainsi que l'auteur a eu

L'acide benzoïque C_7 avec la benzine C_6,

L'acide toluique C_8 avec le toluène C_7.

Ce procédé peut, lui aussi, s'appliquer à des carbures d'autre formule que $C_n H_{2n-6}$. M. Merz s'en est servi pour obtenir, lui aussi, avec la naphtaline $C_{10}H_8$, l'acide fondamental à 2O de la Famille de ce type immédiatement supérieure à la Famille naphtalique. Se reporter à cette Famille, de condensation C_{11}, pour avoir les détails.

Art. 4. — Acides-alcools de la Série grasse.

MM. Frankland et Duppa (*B.*, nov. 68, p. 398) ***passent du type oxalique au type glycolique*** par l'action de radicaux monatomiques naissants qui viennent se substituer à l'un des O accolés à l'un des C, ce qui transforme l'acide bibasique en acide diatomique monobasique :

Par Zn agissant sur un mélange d'iodure d'amyle et d'oxalate diéthylique, action suivie de celle de l'eau et d'une séparation de produits par distillation fractionnée, les auteurs ont préparé les éthers liquides suivants, dont les noms rappellent les corps monatomiques qui sont venus se substituer à l'un des O étrangers aux oxhydryles (2) :

(1) La formation de ce cyanure est corrélative de celle d'un sulfite comme principal produit concomitant :

$$\left.\begin{matrix}(C_n H_{2n-7} SO_2)' \\ K\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}Cy \\ K\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}(SO)'' \\ K_2\end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix}(C_n H_{2n-7})' \\ Cy\end{matrix}\right\}.$$

(2) Nous avons cru devoir modifier légèrement, par espoir de plus de clarté, les noms donnés par les auteurs à ces éthers. Il est évident que l'ordre de leur passage à la distillation est celui de leur condensation croissante, que, par suite, le premier est celui du milieu ; mais nous les avons

Amylhydroxalate diéthylique.	Amylhydroxalate monéthylique.	Diamyloxalate monéthylique.
$C(C_5H_{11})'H.OC_2H_5$	$C(C_5H_{11})'H.OH$	$C(C_5H_{11})'_2.OH$
$CO.OC_2H_5.$	$CO.OC_2H_5.$	$CO.OC_2H_5.$

La saponification de ces éthers a donné les acides correspondants : *amylhydroxalique éthylé, amylhydroxalique* et *diamyloxalique,* dont les formules se devinent. Le premier de ces acides est au second ce que l'acide éthylglycolique est à l'acide glycolique.

Par Zn agissant sur mélange d'iodure d'éthyle et d'oxalate diamylique, puis action de l'eau et fractionnement, — les auteurs ont préparé, par croisement, un isomère de l'amylhydroxalate diéthylique, le *diéthoxalate monamylique,* $\begin{matrix} C(C_2H_5)'_2.OH \\ CO.OC_5H_{11} \end{matrix}$, qui, saponifié, a fourni l'*acide diéthoxalique.*

Par l'action du zinc sur un mélange d'iodure et d'oxalate d'amyle, suivie de l'action de l'eau, on a sans doute les mêmes trois acides que dans la première réaction, mais à l'état d'éther mono ou diamylique. Les auteurs ont isolé, en effet, un de ces éthers, le *diamyloxalate monamylique* $\begin{matrix} C(C_5H_{11})'_2.OH \\ CO.OC_5H_{11} \end{matrix}$. Mais ils ont isolé aussi un éther tout différent produit par cette même réaction : c'est le *caproate d'amyle* qui, si on le considérait (sans changement de type) comme $\begin{matrix} C(C_2H_5)'_2H \\ CO.OC_5H_{11} \end{matrix}$, prouverait qu'il y a eu enlèvement de l'O même de l'un des oxhydryles dans l'éther oxalique, en même temps que passage de l'amyle à l'éthyle. — Cette réflexion nous rappelle un passage inverse de l'éthyle à l'amyle, ou plutôt au type de son hydrure, opéré

inscrits dans l'ordre d'altération croissante de l'oxalate diéthylique. Les auteurs admettent deux temps dans la formation de ces éthers, dont le second correspond à l'intervention de l'eau; mais ils n'ont pas pu analyser les produits complexes transitoires obtenus dans le premier temps; ils ne les font figurer que théoriquement.

par M. Ilse, et que nous verrons en traitant de la Famille amylique.

Art. 5. — Acides-alcools de la Série aromatique.

§ Ier. — *Passage du phénol d'une condensation à l'acide-alcool de la condensation immédiatement supérieure.*

— 1° MM. Wilm et Wischin (*B.*, juil. 68, p. 34), ont publié un travail à l'occasion duquel nous nous sommes posé la question de savoir s'ils avaient trouvé un moyen général d'opérer le passage ci-dessus.

Lorsqu'à un mélange d'acide phénique et d'éther chloro- ou chloroxycarbonique, on ajoute assez de sodium pour enlever tout le chlore, il y a réaction énergique et formation d'un produit principal, unique même si l'on refroidit grandement le mélange, produit que l'auteur appelle *éther éthylphényle-carbonique* et qui doit être probablement du carbonate d'éthyle et de phényle, explicable par la réaction que voici :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}O}_{\text{Acide phénique.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}(CO.OC_2H_5)'\\Cl\end{matrix}\right\}}_{\text{Éther chlorocarbonique.}} + \underbrace{Na}_{\text{1/2 molécule.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}(CO)''\\(C_2H_5)'\\(C_6H_5)'\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Éther mixte.}} + \left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\} + \underbrace{H}_{\text{1/2 molécule.}}.$$

Mais le salicylate d'éthyle $\left.\begin{matrix}H\\(C_7H_4O)''\\(C_2H_5)'\end{matrix}\right\}O_2$ est isomère avec le carbonate d'éthyle et de phényle, et, selon les auteurs, quand on laisse les produits s'échauffer, il y a formation de cet éther salicylique, qu'on n'a qu'à saponifier pour avoir l'acide salicylique.

Est-ce là un fait général et peut-on admettre comme exacte la réaction suivante

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C_nH_{2n-7})'\\H\end{matrix}\right\}O}_{\text{Phénol.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}(CO.OC_2H_5)'\\Cl\end{matrix}\right\}}_{\text{Éther chlorocarbonique.}} + Na = \underbrace{\left.\begin{matrix}H\\(C_{n+1}H_{2(n+1)-10}O)''\\(C_2H_5)'\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Éther de l'acide-alcool de la condensation immédiatement supérieure.}} + \left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\} + H,$$

réaction qui aurait lieu chaque fois qu'on laisserait la masse s'échauffer?

— 2° Rappelons à cette occasion un autre procédé (procédé Kékulé) de passage des phénols aux acides-alcools à 3O immédiatement supérieurs, procédé parallèle à celui qui permet de passer des radicaux organo-métalliques ordinaires aux acides $C_n H_{2n} O$ immédiatement supérieurs. Ce procédé repose sur l'action simultanée de CO_2 et de Na_2 sur le phénol chloroïdé : un Na s'empare du chloroïde, un autre sode le phénol, et CO_2 s'ajoute à ce phénol sodé. Nous en verrons un exemple, à la condensation C_9, dans la préparation de l'acide xylétique.

§ II. — MM. Glaser et Radziszewski [1] ont été conduits à considérer l'*acide formobenzoylique comme le point de départ d'une Série homologue, parallèle, chez les Corps aromatiques, à la Série carbonique ou glycolique chez les Corps alcooliques.* Aussi proposent-ils de changer le nom de cet acide en celui d'*acide phénylglycolique* $C_2 \overline{H_3 (C_6 H_5)'} O_3$. Voici les raisons sur lesquelles ils fondent ce parallélisme des acides phényl-glycolique et glycolique :

1° M. Kékulé a trouvé que les acides de la Série carbonique sont transformés par Br H en acides brômés de même condensation de la Série formique; — que l'acide glycolique, par ex., se transforme en acide bromacétique :

$$\underbrace{C_2 \overline{H_3 (HO)'} O_2}_{\text{Ac. glycolique ou oxhydrylacétique.}} + H\,Br = H_2O + \underbrace{C_2 \overline{H_3\,Br} O_2}_{\text{Acide bromacétique.}}$$

Or, l'acide formobenzoylique éprouve semblable métamorphose :

$$\underbrace{C_2 \overline{H_2 (C_6 H_5)' (HO)'} O_2}_{\text{Acide phényl-glycolique ou phényl-oxhydrylacétique.}} + H\,Br = H_2 O + \underbrace{C_2 \overline{H_2 (C_6 H_5)'\,Br} O_2}_{\text{Acide phényl-bromacétique.}}$$

(1) *B.*, sept. et octob. 68, p. 285.

(Notons en passant que cet acide phényl-bromacétique est l'*acide α bromotoluique,* car, par $Hg\,Na_2$, il donne l'acide *α toluique* $C_8\,H_8\,O_2$ dérivé de l'hydratation du cyanure de benzyle.)

2° M. Heintz a trouvé que l'acide monochloracétique, par l'action de la potasse alcoolique (agissant ici comme alcool potassé), se transforme en acide éthylglycolique :

$$\underbrace{\begin{matrix} CH_2\,Cl \\ | \\ CO.\,OH \end{matrix}}_{\text{Acide chloracétique.}} + \underbrace{KO\,(C_2\,H_5)'}_{\text{Potasse alcoolique ou alcool potassé.}} = Cl\,K + \underbrace{\begin{matrix} CH_2.\,O\,(C_2\,H_5)' \\ | \\ CO.\,OH \end{matrix}}_{\text{Acide éthylglycolique.}}.$$

Or, l'acide phényl-bromacétique (ou α bromotoluique) éprouve semblable métamorphose et nous conduit à l'acide phényl-glycolique éthylé dans son H typique :

$$\underbrace{\begin{matrix} CH\,(C_6\,H_5)'\,Br \\ | \\ CO.\,OH \end{matrix}}_{\text{Acide phénylbromacétique.}} + \underbrace{KO\,(C_2\,H_5)'}_{\text{Potasse alcoolique ou alcool potassé.}} = Br\,K + \underbrace{\begin{matrix} CH\,(C_6\,H_5)'.\,O\,(C_2\,H_5)' \\ | \\ CO.\,OH \end{matrix}}_{\text{Acide éthyl-phénylglycolique.}}.$$

Les sels de ce nouvel acide ont été étudiés par les auteurs.

Voilà donc justifié le point de départ de la *Série phénylglycolique.* Nous verrons dans la condensation C_9 un acide qui paraît être le terme suivant de cette Série et que nous appellerons conséquemment *acide phényllactique,* bien qu'il ne satisfasse, lui, qu'à une seule des deux réactions ci-dessus (la réaction-Kékulé).

CHAPITRE VI.

ESSENCES DE REINE DES PRÉS, COUMARINES, ACIDES COUMARIQUES.

L'Essence de Reine des prés est de l'hydrure de salicyle : les *Essences de Reine des prés* (Nob.) sont des hydrures de méthyl, d'éthyl, de propylsalicyle; l'Essence de Reine des prés allylique est de l'hydrure d'allyl-salicyle, etc.

Si, au lieu de radicaux alcooliques, on introduit dans l'Essence de Reine des prés des radicaux d'acides, on a des composés isomériques ou identiques avec les *Acides coumariques,* et qui, dans tous les cas, fournissent les *Coumarines* par perte d'une molécule d'eau.

Voilà pourquoi nous réunissons en un même chapitre ces trois sortes de corps, obtenus, du reste, tous, immédiatement ou médiatement, avec un même agent primitif, l'*hydrure de sodium-salicyle.*

Si ce chapitre est placé après celui qui traite des acides, c'est parce que les composés isomériques ou identiques avec les Acides coumariques sont obtenus par l'action des anhydrides sur cet agent primitif.

§ Ier. — *Essences de Reine des prés.* (M. Perkin, *B.*, mars 68, p. 236.)

Le procédé d'obtention a été de chauffer ensemble, à une température déterminée, les iodures de méthyle, d'éthyle, d'allyle, etc., avec l'hydrure de sodium-salicyle [1] :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} R' \\ I \end{matrix}\right\}}_{\text{Éther iodhydrique.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} C_7\,\overline{H_4\,Na}\,O_2 \\ H \end{matrix}\right\}}_{\text{Hydrure de sodium-salicyle.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} Na \\ I \end{matrix}\right\}}_{\text{Iodure de sodium.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} C_7\,\overline{H_4\,R'}\,O_2 \\ H \end{matrix}\right\}}_{\text{Homologue supérieur de l'hydrure de salicyle.}}.$$

[1] Il a été démontré que, dans l'action du sodium sur l'Essence de Reine des prés, la sodo-substitution a lieu dans le radical *salicyle.*

Description des ***hydrures de méthyl, d'éthyl, d'allylsalicyle,*** ainsi obtenus : ces corps sont bien des aldéhydes, car ils se combinent avec le bisulfite de soude, avec l'ammoniaque. La combinaison avec ce dernier corps se comporte comme une amide et, par la chaleur, se transforme en base isomérique : la base qui provient, par métamérie, de l'***hydréthylsalicylamide*** est l'***éthylsalidine***. Étude des dérivés nitrés, brômés, des Essences de Reine des prés.

L'***Essence de Reine des prés méthylique*** (Nob,), ou hydrure de méthyl-salicyle, n'est qu'isomérique avec l'aldéhyde anisique, — comme l'essence de ***Gaultheria procumbens*** (qui a un O de plus) n'est qu'isomérique avec l'acide anisique.

§ II. — *Coumarines, Acides coumariques.* (M. PERKIN, *B.,* janv. 68, p. 65; sept. et octob., p. 279, 280, 282.)

On sait que la ***coumarine,*** principe aromatique cristallin de la fève Tonka (Coumarouna ou Dipteryx odorata, Légumineuse-Papilionacée), chauffée avec potasse, se change en ***acide coumarique*** (à l'état de sel de potasse) :

$$\underbrace{C_9H_6O_2}_{\text{Coumarine.}} + H_2O = \underbrace{C_9H_8O_3}_{\text{Acide coumarique.}}$$

On sait aussi que l'acide coumarique, fondu avec potasse, se change, avec dégagement d'H, en acides salicylique et acétique (à l'état de sels) :

$$C_9H_8O_3 + 2HKO = C_7\overline{H_5K}O_3 + C_2\overline{H_3K}O_2 + H_2.$$

M. Perkin est en quelque sorte [1] parvenu à renverser ces deux réactions et à préparer de la ***coumarine artificielle*** en faisant agir de l'anhydride acétique sur l'***hydrure de sodium-salicyle.***

Au sein de l'éther employé comme menstrue et par échange

[1] Nous disons *en quelque sorte,* parce qu'il n'a pas obtenu l'acide coumarique (mais bien un isomère) comme terme moyen.

entre un des acétyles et le sodium, il se forme d'abord de l'*hydrure d'acéto-salicyle* et de l'acétate de soude :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_7\,\overline{H_4\,Na}\,O_2 \\ H \end{matrix}\right\}}_{\text{Hydr. de sod.-salicyle.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} C_2\,H_3\,O \\ C_2\,H_3\,O \end{matrix}\right\}O}_{\text{Ac. acétique anhydre.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_7\,\overline{H_4\,(C_2\,H_3\,O)'}\,O_2 \\ H \end{matrix}\right\}}_{\text{Hydrure d'acéto-salicyle.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} Na \\ C_2\,H_3\,O \end{matrix}\right\}O}_{\text{Acétate de soude.}}.$$

L'hydrure d'acéto-salicyle est bien une aldéhyde, car, en outre de la symétrie de la réaction ci-dessus qui porte à le penser, il se combine aisément avec les bisulfites alcalins.

Cet hydrure d'acéto-salicyle est isomère de l'acide coumarique : par conséquent, il diffère de la coumarine par $H_2\,O$ en plus. L'action combinée d'un excès d'anhydride acétique et de l'acétate de soude produit en même temps que lui, lui enlève cette molécule d'eau et fait alors avec lui de la coumarine. Nous disons l'*action combinée :* 1° parce qu'il est évident que, puisqu'on obtient facilement l'hydrure d'acéto-salicyle, l'acétate de soude produit en même temps que lui ne suffit pas à le modifier; — 2° parce que M. Perkin a pu, par chauffage en vase clos, ajouter une molécule entière d'anhydride acétique à l'hydrure d'acéto-salicyle, en obtenant ainsi, sans aucun autre produit concomitant, un composé nettement défini; — 3° parce qu'en faisant bouillir au contraire, pendant quelques minutes seulement, un mélange d'hydrure d'acéto-salicyle, d'anhydride acétique et d'acétate de soude, M. Perkin a obtenu alors de la coumarine pure.

— En remplaçant l'anhydride acétique par d'autres anhydrides employées aussi en excès, M. Perkin a obtenu des homologues de la coumarine, qui, bouillis avec de la potasse, ont donné, dans leurs condensations respectives, des homologues de l'acide coumarique (1). C'est ainsi qu'il a eu :

(1) La nature acide de ces dérivés a été nettement constatée; mais l'auteur ne signale encore l'homologie que comme probable. Ces dérivés seraient l'*acide butyro-coumarique* $C_{11}\,H_{12}\,O_3$, l'*acide valéro-coumarique* $C_{12}\,H_{14}\,O_3$.

La *butylcoumarine* $C_{11}H_{10}O_2$ par l'action de l'anhydride butyrique sur l'hydrure de sodium-salicyle;

La *valérylcoumarine* $C_{12}H_{12}O_2$ par l'emploi de l'anhydride valérique.

— M. Perkin (1) explique la constitution des Coumarines en les considérant toutes comme des dérivés du deuxième homologue inférieur du radical cinnamyle $(C_9H_7O)'$, homologue qui est par conséquent $(C_7H_3O)'$ et qu'il nomme *diptyle* (principe du Dipteryx) :

La coumarine ordinaire ou acétocoumarine est de l'acétyl-diptyle $\left.\begin{matrix}(C_7H_3O)'\\(C_2H_3O)'\end{matrix}\right\}$;

La butylcoumarine est du butyryl-diptyle $\left.\begin{matrix}(C_7H_3O)'\\(C_4H_7O)'\end{matrix}\right\}$;

La valérylcoumarine, du valéryl-diptyle $\left.\begin{matrix}(C_7H_3O)'\\(C_5H_9O)'\end{matrix}\right\}$, etc.

L'auteur a été conduit à admettre l'existence de ce radical $(C_7H_3O)'$ dans les Coumarines, par les considérations suivantes : L'hydrure d'acéto-salicyle $\left.\begin{matrix}C_7\overline{H_4(C_2H_3O)'O_2}\\H\end{matrix}\right\}$ se change en coumarine ordinaire en perdant H_2O. Aux dépens de quelle partie de la molécule se fait cette formation d'eau? L'H aldéhydique y contribue, car la coumarine n'est plus une aldéhyde. Le radical *acétyle* reste intact, puisque la coumarine, par potasse en fusion, donne (médiatement) un acétate; l'oxhydryle devant compléter la molécule d'eau est donc pris à $C_7H_4O_2$, qui reste alors dans la coumarine à l'état de $(C_7H_3O)'$ pondéré par $(C_2H_3O)'$.

Si les Coumarines sont des dérivés du diptyle $(C_7H_3O)'$, les Acides coumariques sont les dérivés correspondants du salicyle $(C_7H_5O_2)'$ ou oxhydrylobenzoyle $[C_7\overline{H_4(OH)'}O]'$, radical de même condensation et de même atomicité, contenant de plus le H_2O que les Acides coumariques possèdent de plus que les Coumarines correspondantes. Ainsi ;

(1) *Mon. sc.*, 68, p. 309 (art. de M. Naquet).

L'acide coumarique ordinaire ou acéto-coumarique est de l'acétylure d'hydro-salicyle $\left.\begin{matrix}[C_7\overline{H_4(OH)'O}]'\\(C_2H_3O)'\end{matrix}\right\}$;

L'acide butyro-coumarique (non encore analysé) est du butyrylure d'hydro-salicyle $\left.\begin{matrix}[C_7\overline{H_4(OH)'O}]'\\(C_4H_7O)'\end{matrix}\right\}$;

L'acide valéro-coumarique (non encore analysé), du valérylure d'hydro-salicyle $\left.\begin{matrix}[C_7\overline{H_4(OH)'O}]'\\(C_5H_9O)'\end{matrix}\right\}$, etc. :

Composés qu'il ne faut pas confondre avec les hydrures d'acéto, de butyro, de valéro-salicyle.

CHAPITRE VII.

ACIDES SULFO-CONJUGUÉS.

Art 1er. — Acides organiques sulfurés en général.

M. Strecker (1) a montré la généralité d'un procédé déjà maintes fois employé pour leur préparation.

Plusieurs acides organiques sulfurés, qui donnent SO_3K_2 lorsqu'on les chauffe avec de la potasse, peuvent être considérés comme des sulfites dans lesquels un radical d'alcool ou d'acide remplace l'un des deux atomes de métal. Ex. : l'acide phénylsulfureux (ou benzolsulfurique), $SO_3\overline{(C_6H_5)'H}$; l'acide éthylsulfureux, $SO_3\overline{(C_2H_5)'H}$.

Ce rapprochement, et des essais isolés faits par MM. Bender, Collmann et Schaüffelen (*B.*, sept. et octob. 68, p. 258), ont porté M. Strecker à formuler comme procédé général la *genèse des sulfacides organiques par des chloroïdures de radicaux agissant sur des sulfites*. Résultats :

1° Réaction de M. Collmann (M. Bender avait fait une réaction analogue avec l'iodure d'éthyle) :

$$\underbrace{CH_3I}_{\text{Iodure de méthyle.}} + \underbrace{(SO)'\left\{\begin{matrix}O\,Na\\O\,Na\end{matrix}\right.}_{\text{Sulfite de soude.}} = \underbrace{(SO)'\left\{\begin{matrix}O\,CH_3\\O\,Na\end{matrix}\right.}_{\text{Méthylsulfite sodique.}} + NaI.$$

2° Réaction de M. Bender :

$$\underbrace{C_2H_4Br_2}_{\text{Brômure d'éthylène.}} + \underbrace{2(SO)'\left\{\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}\right.}_{\text{Sulfite de potasse.}} = \underbrace{\begin{matrix}(SO)'\left\{\begin{matrix}OK\\O\end{matrix}\right.\\(SO)'\left\{\begin{matrix}O\\OK\end{matrix}\right.\end{matrix}\left.\right\}(C_2H_4)'}_{\text{Disulféthylénate potassique.}} + 2KBr.$$

(1) *C.-r.*, mars 68, p. 537; *Mon. sc*, 15 mai 68, p. 446 et 447 (art. de M. Naquet).

$$3^{\circ}\quad \underbrace{C_3H_5Cl_3}_{\text{Chlorure de glycéryle.}} + \underbrace{3(SO)''\left\{\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}\right.}_{\text{Sulfite de potasse.}} = \underbrace{(C_3H_5)'''(SO_3K)'_3}_{\text{Trisulfoglycérylate potassique.}} + 3KCl.$$

Des chlorures, non de radicaux-Dumas et Persoz (comme le carbonyle CO, l'oxalyle C_2O_2, le sulfuryle SO_2, l'acétyle, l'éthyle), mais de radicaux-Davy ou ***résidus halogéniques des acides*** de M. Cannizzaro (tels que l'oxhydryle, l'oxacétyle, l'oxéthyle) [1], peuvent aussi, par action sur les sulfites, donner des acides organiques sulfurés, acides qu'on peut considérer encore comme des sulfites dans lesquels ces nouveaux radicaux remplacent l'un des atomes de métal. M. Collmann avait déjà signalé la réaction suivante :

$$\underbrace{\begin{matrix}CH_2Cl\\|\\CO.OK\end{matrix}}_{\substack{\text{Monochloracétate}\\\text{potassique.}}} + \underbrace{(SO)''\left\{\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}\right.}_{\text{Sulfite potassique.}} = \underbrace{\begin{matrix}CH_2(KSO_3)'\\|\\CO.OK\end{matrix}}_{\substack{\text{Sulfacétate ou sulfo-}\\\text{nic-acétate de potasse.}}} + KCl.$$

M. Strecker en a fait une semblable avec le chlorure d'oxéthyle :

$$\underbrace{\begin{matrix}CH_2.OH\\|\\CH_2.Cl\end{matrix}}_{\text{Chlorhydrine éthylénique.}} + SO_3K_2 = \underbrace{\begin{matrix}CH_2.OH\\|\\CH_2.SO_3K\end{matrix}}_{\text{Iséthionate de potasse.}} + KCl.$$

— Quand le produit qui agit sur le sulfite est riche en Cl, il peut parfois donner des sulfacides chlorés; ex. :

$$\underbrace{CHCl_3}_{\text{Chloroforme.}} + SO_3H_2 = \underbrace{CHCl_2SO_3K}_{\text{Sulfodichlorométhylate de potassium.}} + KCl.$$

L'***acide sulfodichlorométhylique*** ainsi obtenu (à l'état de sel)

[1] L'alcool potassé peut être considéré comme de l'éthylate de potasse, et cet éthylate, ramené ainsi au type des sels haloïdes, comme de l'*oxéthylure de K*, comparable à l'oxhydrylure de K ou hydrate de potasse. Voilà comment l'oxéthyle peut être, lui aussi, compris parmi les résidus halogéniques des acides.

a reçu de M. Kolbe, qui sans doute le note en équivalents, le nom d'*acide dichlorométhyl-dithionique.*

ART. 2. — Dérivés sulfoniqués des Carbures absolument saturés.

Ils ont la composition des acides alcoolsulfiniques. Sont-ils identiques avec eux? C'est là un point que nous ne croyons pas encore avoir été suffisamment éclairci; il faudrait, par ex., essayer la production de l'acide étholsulfinique par l'action de SO_3 sur l'éthane :

$$SO_3 + C_2H_6 = C_2\overline{H_5(HSO_2)'}O.$$

En attendant que l'expérience ait tranché cette question, admettons l'identité. A ce titre, nous parlerons ici : 1° des deux acides étholsulfiniques; 2° de l'acide formentrisulfonique (1) ou méthantrisulfonique.

§ Ier. — *Les deux acides étholsulfiniques.* — On appelle généralement *éthylsulfureux* un acide obtenu par M. Kolbe à l'aide de l'oxydation du mercaptan (2). On comprend aisément cette préparation, car il suffit d'ajouter 3O au sulfalcool C_2H_6S pour en faire un acide étholsulfinique $C_2\overline{H_5(HSO_2)'}O$.

M. Warlitz (*B.,* févr. 68, p. 143) a obtenu un acide qu'il nomme *éthersulfureux,* alors que M. Kolbe l'appelle *oxéthylsulfureux,* en saponifiant à moitié, par un poids calculé de potasse, l'éther sulfureux (éther sur l'obtention duquel il fournit en même temps quelques détails) :

$$\underbrace{C_2\overline{H_5[(C_2H_5)'SO_2]'}O}_{\text{Sulfite d'éthyle.}} + \underbrace{HOK}_{\text{Une seule molécule de potasse.}} = \underbrace{C_2\overline{H_5(KSO_2)'}O}_{\text{Étholsulfinate.}} + \underbrace{HO(C_2H_5)'}_{\text{Alcool.}}.$$

(1) Prononcer *formène-trisulfonique.*

(2) L'auteur, par une nomenclature n'appartenant qu'à lui, appelle cet acide *éthylsulfurique.* Il est aussi nommé dans quelques ouvrages *acide-sulfo-éthylolique.*

Il se forme toujours, en outre, une quantité notable de sulfite de potasse, qui diminue beaucoup le rendement.

M. Warlitz a trouvé que les sels de son acide sont moins stables que ceux de l'acide de M. Kolbe : par extension de la nomenclature adoptée pour les deux acides sulfoviniques, on devrait alors appeler *iséthioneux* le produit-Kolbe et *éthylsulfureux* le produit-Warlitz. Et peut-être y a-t-il entre ces deux isomères la même différence de constitution que nous allons bientôt signaler entre les deux acides sulfoviniques.

§ II. — *Acide formentrisulfonique.* (Nob.) — Cet acide peut être aussi appelé *méthantrisulfonique,* car le *formène* de M. Berthelot n'est que le *méthane* de M. Hofmann.

Il a été obtenu par M. Theilkuhl (*B.,* déc. 68, p. 460) en chauffant longuement au bain-marie un mélange d'acide sulfurique fumant et de méthylsulfate de chaux : il est assez difficile de mettre cette réaction en égalité nette.

Il a pour formule $\overline{CH\ (HSO_3)'_3}$. Son auteur ne lui donne pas le même nom que nous : il l'appelle acide *méthintrisulfonique,* nom qui est une contraction de *méthine-trisulfonique,* et le *méthine* est le radical $(CH)'''$. Mais ce nom de M. Theilkuhl n'est pas conforme à la règle générale qui veut que l'on rappelle non les radicaux ajoutés, mais les radicaux substitués à H.

C'est le premier exemple d'un acide trisulfoniqué. Il cristallise en aiguilles déliquescentes et forme des sels très stables, que l'auteur étudie.

Art. 3. — Dérivés sulfoniqués des Alcools normaux.

§ Ier. — *Les deux acides étholsulfoniques.* — On sait qu'ils sont également préparables *par* et également résolubles *en* alcool et acide sulfurique. L'*acide éthylsulfurique* est moins stable et se prépare sans précautions; l'*acide iséthionique* est plus stable et se prépare en ne faisant le mélange que dans un vase fortement refroidi. Les stabilités respectives des deux acides subsistent dans leurs sels.

Le nom *éthylsulfurique* vient de ce que l'acide auquel on l'applique possède, comme du reste son isomère, la composition de l'acide sulfurique éthylé :

Acide sulfurique $SO_4\,H_2$. Acides sulfoviniques $SO_4\,\overline{(C_2\,H_5)'H}$.

Le nom *acide iséthionique,* pris à la lettre, devrait s'appliquer à l'isomère d'un acide *éthionique.* Cet acide éthioniqne existe (nous en parlerons au § III), mais n'a pas la même formule que l'acide iséthionique. Ils sont l'un et l'autre formés des mêmes (ἴσος) éléments, mais combinés en proportions différentes; et c'est seulement là ce que peut rappeler le nom d'*acide iséthionique.*

M. Baumstark (*B.,* mars 68, p. 221) a signalé, au milieu de corps nouveaux chlorés et non chlorés, la présence de l'acide iséthionique parmi les produits de décomposition par l'eau des corps obtenus dans l'action de l'acide chlorosulfurique sur l'éthylène.

Ce n'est point là un procédé de préparation pour l'acide plus stable. Mais M. Meves (*B.,* juin 68, p. 472) en a signalé un, qu'il déclare même plus avantageux que celui rappelé plus haut : c'est d'isomériser, par SO_3, un sel de l'acide moins stable (l'éthylsulfate de baryte). Nous verrons dans un instant SO_3 agir sur l'acide iséthionique en le transformant directement en acide étholdisulfonique, tandis qne cette transformation n'a lieu avec l'acide éthylsulfurique qu'après l'isomérisation.

MM. Erlenmeyer et Darmstaedter (*B.,* sept. et octob. 68, p. 259) ont publié un troisième procédé d'obtention de l'acide iséthionique, qui consiste à chauffer en tubes scellés de l'oxyde d'éthylène et du bisulfite de soude :

$$\underbrace{(C_2\,H_4)''\,O}_{\text{Oxyde d'éthylène.}} + \underbrace{H\,(Na\,SO_3)'}_{\text{Bisulfite de soude.}} = \underbrace{C_2\,\overline{H_5\,(Na\,SO_3)'}\,O}_{\text{Iséthionate de soude.}}$$

Nous rappelons enfin un procédé déjà connu de formation des iséthionates, consistant à faire bouillir des éthionates en solution concentrée.

MM. Engelhardt et Latschinoff (*B.*, sept. et oct. 68, p. 275) ont signalé de nouvelles différences entre les deux acides étholsulfoniques, en même temps qu'ils ont fourni des lumières sur la constitution de ces deux isomères :

Si on traite un iséthionate par du chlorure de benzoyle, on peut fixer le radical de ce chlorure à la place d'un atome d'H et avoir, à l'état de sel, l'*acide benzoylisééthionique* (1) :

$$\underbrace{C_2\overline{H_5\,(Na\,SO_3)'}\,O}_{\text{Iséthionate.}} + (C_7\,H_5\,O)'\,Cl = Cl\,H + \underbrace{C_2\,H_4\,\overline{(C_7\,H_5\,O)'\,(Na\,SO_3)'}\,O}_{\text{Benzoyliséthionate.}}.$$

Le même traitement, appliqué aux éthylsulfates, donne un résultat tout différent : il n'y a pas de fixation du radical d'acide; le Cl se dégage à l'état d'éther chlorhydrique, et on obtient un disulfate et de l'éther benzoïque. Voici la réaction, avec formule brute encore, pour ce deuxième acide étholsulfonique :

$$\underbrace{2\,[C_2\,\overline{H_5\,(Na\,SO_3)'}\,O]}_{\text{Éthylsulfate.}} + (C_7\,H_5\,O)'\,Cl = \underbrace{C_2\,H_5\,Cl}_{\text{Chlorure d'éthyle.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_7\,H_5\,O)'\\(C_2\,H_5)'\end{matrix}\right\}O}_{\text{Benzoate d'éthyle.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}(SO_2)''_2\\Na_2\end{matrix}\right\}O_3}_{\text{Disulfate.}}.$$

On s'explique cette différence dans la manière d'agir du chlorure de benzoyle sur les deux isomères, en considérant l'acide iséthionique comme renfermant encore l'H typique (plus particulièrement substituable) de l'alcool $C_2H_5.OH$, alors que l'acide éthylsulfurique en serait dépourvu. Les formules rationnelles des deux isomères sont donc :

Acide iséthionique $C_2\,H_4\,(HSO_3)'.\,OH$.
Acide éthylsulfurique $C_2\,H_5.\,O\,(HSO_3)'$.

(1) Les auteurs exposent dans leur Mémoire les études qu'ils ont faites sur divers benzoyliséthionates : le même corps peut être obtenu (*B.*, 68, 2e semestre, p. 274) par l'action directe de SO_3 sur benzoate d'éthyle :

$$SO_3 + C_2\,\overline{H_5\,(C_7\,H_5\,O)'}\,O = C_2\,\overline{H_4\,(C_7\,H_5\,O)'\,(HSO_3)'}\,O.$$

§ II. — *Homologues supérieurs des acides étholsulfoniques.* — M. Darmstaedter (*B.,* sept. et oct. 68, p. 259) a obtenu, à l'état chloré, l'homologue supérieur de l'acide iséthionique, en chauffant en tubes scellés l'épichlorhydrine avec le bisulfite de soude. L'épichlorhydrine peut être considérée comme de l'oxyde d'éthylène chlorométhylé. Or, l'oxyde d'éthylène, nous l'avons vu, produit, en pareille occurrence, l'acide iséthionique :

$$\underbrace{\begin{array}{l}\mathrm{H}\\ \mathrm{HC}\diagdown\\ \mathrm{HC}\diagup\\ \mathrm{H}\end{array}\!\!\mathrm{O}}_{\text{Oxyde d'éthylène.}} + \underbrace{\mathrm{H\,(Na\,SO_3)'}}_{\text{Bisulfite de soude.}} = \underbrace{\begin{array}{l}\mathrm{H}\\ \mathrm{HC\,(OH)'}\\ \mathrm{HC\,(Na\,SO_3)'}.\\ \mathrm{H}\end{array}}_{\text{Iséthionate de soude.}}$$

L'oxyde d'éthylène chlorométhylé produira l'*acide chlorométhyl-iséthionique :*

$$\underbrace{\begin{array}{l}\mathrm{H}\\ \mathrm{HC\,Cl}\\ \mathrm{HC}\diagdown\\ \mathrm{HC}\diagup\\ \mathrm{H}\end{array}\!\!\mathrm{O}}_{\text{Épichlorhydrine.}} + \underbrace{\mathrm{H\,(Na\,SO_3)'}}_{\text{Bisulfite de soude.}} = \underbrace{\begin{array}{l}\mathrm{H}\\ \mathrm{HC\,Cl}\\ \mathrm{HC\,(OH)'}\\ \mathrm{HC\,(Na\,SO_3)'}.\\ \mathrm{H}\end{array}}_{\text{Chlorométhyl-iséthionate.}}$$

§ III. — *Les deux acides étholdisulfoniques.* — On connaissait déjà l'*acide éthionique,* provenant de l'hydratation du sulfate de carbyle (¹), et générateur, par l'ébullition de ses sels, de l'acide iséthionique :

$$\underbrace{\mathrm{C_2\,\overline{H_4\,(KSO_3)'_2}\,O}}_{\text{Éthionate.}} + \mathrm{H_2O} = \underbrace{\mathrm{\overline{K\,(KSO_3)'}\,O}}_{\text{Sulfate de potasse.}} + \underbrace{\mathrm{C_2\,\overline{H_5\,(HSO_3)'}\,O}}_{\text{Acide iséthionique.}}.$$

Il y a SO_3 comme différence entre la formule des deux acides $C_2H_6O\,(SO_3)_2$ et $C_2H_6O\,(SO_3)$ de cette réaction. M. Meves (*B.,* juin 68, p. 472), ayant sans doute l'idée de revenir du dérivé au générateur, a traité l'acide iséthionique par SO_3 :

(¹) Voir, au besoin, *PF,* V, 377.

mais, au lieu de l'acide attendu, il a obtenu un isomère, dont il a étudié les sels. Ceux-ci se sont montrés plus stables que les éthionates; de sorte que l'acide de M. Meves est, dans les Séries disulfoniques, le correspondant de l'acide iséthionique dans les Séries monosulfoniques. C'est pourquoi nous nommerons *sulfoniséthionique* (1) cet acide de M. Meves (2), et *éthyldisulfurique* (3) l'acide éthionique.

Il y a toutefois entre les acides disulfoniques et les acides monosulfoniques de l'alcool une différence remarquable, que nous retrouverons entre les acides correspondants du phénol, et que MM. Engelhard et Latschinoff (*B.*, sept. et octob. 68, p. 278) espèrent pouvoir bientôt expliquer : c'est que l'acide disulfonique stable ne peut pas être benzoylé, comme peut l'être l'acide monosulfonique correspondant.

ART. 4. — **Dérivés sulfo et sulfiniqués des Carbures relativement saturés.**

MM. Otto et de Grüber (*B.*, 68, févr., p. 132; août, p. 132, 142), MM. Otto et Lindow (*B.*, août 68, p. 147), ont rappelé l'attention sur les combinaisons des Carbures benzéniques avec les anhydrides sulfurique et sulfureux. M. Otto (*B.*, juin 68, p. 494) a signalé des produits secondaires de la préparation des derniers de ces composés. Il a signalé, d'abord seul (*B.*, juin 68, p. 497), puis avec M. de Grüber (*B.*, août 68, p. 132, 142) ou M. Lindow (*B.*, août 68, p. 147), la façon remarquable dont l'eau agit sur ces derniers composés, dont il a essayé (*B.*, juin 68, p. 497) d'obtenir le dérivé cyané. MM. Glutz (*B.*, mai 68,

(1) Il satisfait, en effet, à la composition $C_2\,\overline{H_3\,(HSO_3)'}\,SO_4$, l'acide iséthionique étant $C_2\,H_6\,SO_4$ en formule brute.

(2) Que son auteur appelle *oxyéthylène-disulfonique*, que MM. Engelhard et Latschinoff nomment *iséthiosulfurique*.

(3) C'est, en effet, de l'acide disulfurique $\left.\begin{matrix}(\overset{v}{SO_2})_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} O_3$ éthylé ou éthylo-substitué $\left.\begin{matrix}(\overset{v}{SO_2})_2 \\ C_2\,H_5 \\ H\end{matrix}\right\} O_3$.

p. 380) et Lesimple (*B.*, sept. et oct. 68, p. 267) ont combiné à l'acide sulfurique anhydre ou fumant un $C_n H_{2n-6}$ mono (Glutz), bi (Lesimple) chlorosubstitué, et le premier des produits ainsi obtenus a permis à MM. Oppenheim et Vogt (*B.*, sept. et oct. 68, p. 222, 223 et 224) de préparer de la résorcine par un moyen nouveau. M. Yssel de Schepper (*B.*, août 68, p. 146) a combiné à SO_3 un autre de ces hydrocarbures, qui était nitrosubstitué. M. Otto (*B.*, juin 68, p. 498) a chlorosubstitué un produit accessoire, déjà connu, de la préparation du composé sulfurique du benzol. M. Holtmeyer (*B.*, juill. 68, p. 37, 40) a préparé les composés sulfurique et sulfureux du mésitylène et le composé sulfurique d'un carbure $C_{10} H_{14}$. MM. Fittig et König (*Ann. ch. et ph.*, août 68, p. 465) ont aussi préparé le composé sulfurique d'un carbure $C_{10} H_{14}$ (l'éthylbenzine) ; MM. Fittig, Köbrich et Jilke (*Ann. ch. et ph.*, août 68, p. 473), celui d'un carbure $C_{10} H_{14}$ (le *cymol*) ressemblant peut-être au carbure de M. Holtmeyer. Enfin, M. Merz (*B.*, juill. 68, p. 47) a donné une réaction générale des combinaisons sulfuriques, permettant de passer médiatement d'une condensation aromatique à la suivante.

Nous allons exposer les faits généraux qui découlent de l'addition de ces nouveaux travaux aux anciens.

PROGRAMME.

§ I. — Genèse des acides sulfoniques, et mention de l'ancienne théorie des sulfophényle, sulfobenzyle, sulfotolyle, etc.

§ II. — Passage d'un de ces acides à l'acide monatomique à 2O de la Famille aromatique immédiatement supérieure.

§ III. — Passage des acides sulfoniques aux acides sulfiniques correspondants.

§ IV. — Étude des acides sulfiniques.

§ V. — Produit accessoire de la préparation des acides sulfiniques.

§ VI. — Action de l'eau sur ces acides, et Étude des produits de cette action.

§ VII. — Essais stériles d'obtention des cyanures de radicaux d'acides sulfoniques.

§ VIII. — Acides sulfoniques chlorés, nitrés : leur obtention, leur histoire.

§ IX. — Produit accessoire de la préparation des acides sulfoniques et chloration de ce produit.

§ I. — Les $C_n\,H_{2n-6}$ se combinent directement, par addition, avec SO_3 pour former des composés, dans lesquels on peut admettre la formation immédiate d'un radical $(C_n\,H_{2n-7}\,SO_2)'$, radical qu'on appelle ***sulfophényle*** dans la première Famille aromatique, ***sulfobenzyle*** dans la deuxième, ***sulfotolyle*** dans la troisième, etc. Mais ces composés peuvent être considérés, plus simplement, comme des $C_n\,H_{2n-6}$ sulfoniqués. Ex. :

(*a*) Acide ***benzolsulfonique*** $C_6\,\overline{H_5\,(HSO_3)'}$; synonymie : acide benzolsulfurique, ac. phénylsulfureux, ac. sulfobenzidique, hydrate de sulfophényle ;

(*b*) Acide ***toluolsulfonique*** $C_7\,\overline{H_7\,(HSO_3)'}$; synonymie : acide toluolsulfurique, ac. benzylsulfureux, ac. sulfotoluénique, hydrate de sulfobenzyle ;

(*c*) Acide ***xylolsulfonique*** $C_8\,\overline{H_9\,(HSO_3)'}$; synonymie : acide xylolsulfurique, hydrate de sulfotolyle ;

(*d*) Acides ***cumolsulfonique*** (ou cumolsulfurique) et ***mésitylène-sulfonique*** (ou mésitylène-sulfurique), ayant tous les deux pour formule $C_9\,\overline{H_{11}\,(HSO_3)'}$;

(*e*) Un acide $C_{10}\,\overline{H_{13}\,(HSO_3)'}$, préparé par M. Holtmeyer avec un hydrocarbure $C_{10}\,H_{14}$ provenant du traitement de l'oxyde de mésityle par l'acide sulfurique concentré ; — un acide isomérique ou identique, le ***diéthylbenzolsulfonique,*** obtenu par MM. Fittig et König ; — un autre acide de la même formule, le ***cymolsulfonique*** (ou sulfurique).

§ II. — Ces acides $C_n\,\overline{H_{2n-7}\,(HSO_3)'}$, traités à l'état de sel (de potasse, par ex.) par Cy K, donnent, entre autres produits, le cyanure du radical monatomique de la Famille, dont l'iden-

tité avec l'éther cyanhydrique de la Famille contenant 1 C de plus, permet d'obtenir l'acide monatomique à 2O de la condensation immédiatement supérieure (M. Merz).

§ III. — Ces acides $C_n\overline{H_{2n-7}(HSO_3)'}$, traités par l'oxychlorure de phosphore lorsqu'ils sont à l'état de sels, se comportent comme tous les acides hydratés en pareil cas, c'est à dire échangent un oxhydryle contre un Cl, donnant ainsi le chlorure de leur radical :

$$\underbrace{3\,C_n H_{2n-7} SO_2 . O \Delta}_{\text{Carbure benzénique sulfoniqué, à l'état de sel.}} + \underbrace{(PO)'' Cl_3}_{\text{Oxychlorure de phosphore.}} = \underbrace{3\,C_n H_{2n-7} SO_2 . Cl}_{\text{Chlorure du radical de l'acide sulfonique.}} + \underbrace{(PO)''(O\Delta)'_3}_{\text{Phosphate tribasique.}}.$$

Le même chlorure d'acide peut être obtenu par $P\,Cl_5$, comme il advient aussi, en pareil cas, pour les autres acides hydratés :

$$C_n H_{2n-7} SO_2 . O\,\Delta + P\,Cl_5 = PO\,Cl_3 + Cl\,\Delta + C_n H_{2n-7} SO_2 . Cl.$$

Le chlorure d'acide ainsi obtenu, étant traité par $Hg\,Na_2$ au sein de l'éther pur employé comme menstrue et dans une atmosphère carbonique, donne un chlorure métallique et un oxysel $C_n H_{2n-7} SO_2, \Delta$ ou $C_n \overline{H_{2n-7}(\Delta\,SO_2)'}$ dont l'acide est un carbure benzénique sulfiniqué. Cet oxysel, par ClH, fournit l'acide sulfinique correspondant :

$$C_n \overline{H_{2n-7}(\Delta\,SO_2)'} + H\,Cl = C_n \overline{H_{2n-7}(H\,SO_2)'} + \Delta\,Cl.$$

Exemples de ces carbures benzéniques sulfiniqués :

(*a*) Acide *benzolsulfinique* $C_6 \overline{H_5(HSO_2)'}$; synonymie : acide benzolsulfureux, ac. benzylsulfureux, hydrure de sulfophényle, hydrure de sulfobenzol;

(*b*) Acide *toluolsulfinique* $C_7 \overline{H_7(HSO_2)'}$; synonymie : acide toluolsulfureux, ac. toluylsulfureux, hydrure de sulfobenzyle, hydrure de sulfotoluol;

(*c*) Acidē *xylolsulfinique* $C_8 \overline{H_9(HSO_2)'}$; synonymie : acide xylolsulfureux, hydrure de sulfotolyle, hydrure de sulfoxylol;

(*d*) Acides *cumolsulfinique* (ou cumolsulfureux) et *mésitylène-*

sulfinique (ou mésitylène-sulfureux), ayant tous les deux pour formule $C_9\overline{H_{11}(HSO_2)'}$. M. Holtmeyer a étudié les sels de ce dernier et préparé son amide ; ce dernier corps a été obtenu par l'action de l'ammoniaque alcoolique sur le chlorure mésitylène-sulfinique.

§ IV. — Les acides sulfiniques, qui ne diffèrent des sulfoniques que par un O en moins, absorbent facilement cet O, à l'air par ex., pour revenir directement à leurs générateurs.

Ces mêmes acides sulfiniques, intacts ou chloro-substitués, se transforment, par H naissant, en mercaptans (sulfhydrates) de phényle, de métabenzyle, de xylyle, etc., — et ces mercaptans, par l'oxydation, donnent des bisulfures ($C_6H_5.S_2$ par ex.), qui finalement retournent à l'état d'acides benzol-, toluol-, xylolsulfiniques.

Traités par 2 Cl, les acides sulfiniques éliminent 1 ClH et redonnent leur chlorure générateur (chlorure de l'acide sulfonique correspondant).

Traités par A_2O_3 ou par AHO_3 fumant (qui produisent avec eux une vive réaction), ils passent à l'état sulfonique tout en se nitrant : on a donc ainsi les acides *nitrotoluolsulfonique* $C_7\overline{H_6(AO_2)'(HSO_3)'}$, *nitroxylolsulfonique* $C_8\overline{H_8(AO_2)'(HSO_3)'}$, etc. [1]. — Mais il se produit en même temps un composé qui n'a encore été bien étudié que dans la condensation C_7, qui a pour formule $C_{21}H_{22}A_2S_3O_6$ et que MM. Otto et de Grüber appellent *hydrure de diazotrisulfotoluol*. Voici l'égalité qui rend compte de cette action de AO_3H fumant ou de A_2O_3 (agissant en définitive, l'un et l'autre, comme AO_2) sur l'acide toluolsulfinique $C_7\overline{H_7(HSO_2)'}$:

$$5C_7\overline{H_7(HSO_2)'} + 4AO_2 = 2C_7\overline{H_6(AO_2)'(HSO_3)'} + C_{21}H_{22}A_2S_3O_6 + 2H_2O.$$

Les acides toluol et xylolsulfiniques se dissolvent dans l'acide

[1] Ces deux acides sont encore respectivement appelés *nitrosulfotoluique*, *nitrosulfoxylique*.

sulfurique en donnant trois couleurs successives; par addition d'eau, toute coloration disparaît et il se précipite un corps résineux.

§ V. — Dans la préparation des acides sulfiniques, M. Otto a signalé, par l'intervention de l'éther (qui n'agit pas, on le voit, exclusivement comme menstrue), la formation d'un produit accessoire ayant pour formule générale $\left.\begin{matrix}(C_n H_{2n-8} SO_2)'' \\ (C_2 H_4)''\end{matrix}\right\}$.
Il a isolé particulièrement :

(*a*) Dans la préparation de l'acide benzolsulfinique, le *sulfo-phénylène-éthylène* $\left.\begin{matrix}(C_6 H_4 SO_2)'' \\ (C_2 H_4)''\end{matrix}\right\}$;

(*b*) Dans la préparation de l'acide toluolsulfinique, le *sulfo-toluylène-éthylène* $\left.\begin{matrix}(C_7 H_6 SO_2)'' \\ (C_2 H_4)''\end{matrix}\right\}$.

Ces composés ont été étudiés par leur auteur, qui, bien qu'il n'ait pu les combiner aux bisulfites, n'est pas éloigné, comme le montrent les notations ci-dessus, de les considérer comme de véritables acétones à radicaux diatomiques.

§ VI. — Les acides benzol-, toluol-, xylolsulfiniques, chauffés avec de l'eau à 160°, se dédoublent plus ou moins complètement en $C_n H_{2n-6}$ et SO_2. Le même dédoublement a lieu, à chaud, par la potasse.

Mais, chauffés avec de l'eau, non plus à 160°, mais à 130° seulement, ils se dédoublent en acides benzol-, toluol-, xylolsulfoniques (produits suroxydés) et en un composé sous-oxydé $C_{2n} H_{4n-14} S_2 O_2$ qui est du bisulfure du radical-monatomique-aromatique oxhydrylé de la Famille :

$$\underbrace{3\, C_n H_{2n-6} SO_2}_{\text{Acide sulfinique.}} = H_2 O + \underbrace{C_n H_{2n-6} SO_3}_{\text{Acide sulfonique.}} + \underbrace{(C_n H_{2n-7} O)'_2 S_2}_{\text{Bisulfure } \left\{\begin{matrix}\text{d'oxyphényle,} \\ \text{d'oxybenzyle,} \\ \text{d'oxytolyle, etc.}\end{matrix}\right.}.$$

MM. Otto, de Grüber et Lindow ont étudié les *bisulfures*

d'oxyphényle, d'oxybenzyle, d'oxytolyle, dont il convient d'écrire la formule $(C_{2n}\,H_{4n-14}\,O_2)''\,S''_2$ plutôt que $(C_n\,H_{2n-7}\,O)'_2\,S_2$, parce qu'ils en ont obtenu un dérivé monobrômé

$$(C_{2n}\,\overline{H_{4n-15}\,Br}\,O_2)''\,S_2.$$

Ce *bisulfure de monobromoxyphényle, de monobromoxybenzyle, de monobromoxytolyle,* traité par l'ammoniaque, donne Br Am et *sulfobenzol-, sulfotoluol-, sulfoxylol-amide,* avec un peu de bisulfure de phényle, métabenzyle ou tolyle (1).—Traités par Zn et $SO_4\,H_2$, les bisulfures d'oxyphényle, d'oxybenzyle, d'oxytolyle, donnent sulfhydrates de phényle, de métabenzyle, de tolyle.

§ VII. — M. Otto a essayé d'opérer, dans diverses conditions, une double décomposition entre Cy K et le chlorure du radical d'un acide sulfonique; il n'a pas réussi. De même que, par l'action directe de Cl, on peut revenir de l'acide sulfinique au chlorure de radical de l'acide sulfonique, — M. Otto a cherché si, par Cy, on aurait une réaction analogue. Il n'a pu avoir, par aucun de ces moyens, le cyanure du radical d'un acide sulfonique. Mais il signale les produits qu'il a obtenus en faisant ces tentatives : dans l'essai de double décomposition, il a eu surtout le bisulfure de phényle $(C_6\,H_5)'_2\,S''_2$.

§ VIII. — Les $C_n\,H_{2n-6}$ chlorés se combinent aussi bien, par addition, avec SO_3 que les mêmes carbures intacts ;

(1) Est-ce bien du bisulfure de radical monatomique aromatique que l'on obtient ici accessoirement? Ne serait-ce pas plutôt du sulfhydrate de ce radical, explicable par l'égalité suivante :

$$(C_{2n}\,\overline{H_{4n-15}\,Br}\,O_2)''\,S_2 + 2\,AH_4 = Br\,AH_4 + \overline{AH_2\,(C_n\,H_{2n-7}\,SO_2)'} + (C_n\,H_{2n-7})'\,HS?$$

Si ce dernier produit était, comme le dit l'auteur, $(C_n\,H_{2n-7})'\,S''$, il devrait se dégager de l'H, ce que l'on n'a pas noté. On sait, du reste, combien un H peut facilement échapper à l'analyse. — Au lieu des expressions sulfobenzolamide, sulfotoluolamide, sulfoxylolamide, pour désigner la base $AH_2\,(C_n\,H_{2n-7}\,SO_2)'$, il vaut mieux employer celles de *sulfophénylamide, sulfobenzyl-amide, sulfotolylamide,* etc.

(*a*) Avec le chlorobenzol, M. Glütz a obtenu ainsi, d'emblée, l'*acide chlorobenzolsulfonique* (nommé aussi *chlorobenzol-* ou *chlorophénylsulfurique*) $C_6\overline{H_4\,Cl\,(HSO_3)}'$, dont il a étudié divers sels ;

(*b*) Avec un des dichlorobenzols (1), M. Lesimple a obtenu l'*acide dichlorobenzolsulfonique* (qu'il nomme *dichlorophénylsulfureux*) $C_6\overline{H_3\,Cl_2\,(HSO_3)}'$, dont il a, lui aussi, étudié les sels.

Traité par $Hg\,Na_2$ humide, l'acide chlorobenzolsulfonique se transforme (par $2H$, dont un enlève Cl alors que l'autre s'y substitue) en acide benzolsulfonique.

Les acides chlorobenzolsulfi- et sulfoniques ont une histoire souvent parallèle à celle des acides benzolsulfi- et sulfoniques : ainsi, par ex.,

l'acide benzolsulfonique peut provenir de l'action d'une chaleur (humide) de 130° sur l'acide benzolsulfinique, et il se fait en même temps H_2O et du bisulfure d'oxyphényle $(C_{12}\,H_{10}\,O_2)''\,S_2''$.

De même, l'ac. chlorobenzolsulfonique peut provenir de l'action d'une chaleur de 130° sur l'ac. chlorobenzolsulfinique, et il se fait en même temps H_2O et du *bisulfure d'oxychlorophényle* $(C_{12}\,\overline{H_8\,Cl_2}\,O_2)''\,S_2''$.

Le chlorobenzolsulfonate de potasse, fondu avec HKO, donne (MM. Oppenheim et Vogt) :

(*a*) Avec une petite quantité de cette base, un corps qui est très probablement de la benzine chlorée monoxhydrylée (chlorophénol) :

$$\underbrace{C_6\overline{H_4\,Cl\,(KSO_3)}'}_{\text{Chlorobenzolsulfonate.}} + \underbrace{(OH)'K}_{\substack{\text{Potasse}\\\text{(une molécule).}}} = \underbrace{K_2\,SO_3}_{\text{Sulfite.}} + \underbrace{C_6\overline{H_4\,Cl\,(OH)}'}_{\text{Chlorophénol.}}$$

(*b*) Avec une plus grande quantité de cette base, de la benzine déchlorée bioxhydrylée, qui n'est ni de la pyrocatéchine

(1) Le dichlorobenzol employé par M. Lesimple ne se combinait qu'à chaud avec l'acide sulfurique fumant, fait qui le distingue du monochlorobenzol.

(ou acide oxyphénique), ni de l'hydroquinone, qui est de la résorcine :

$$\underbrace{C_6\overline{H_4\,Cl\,(KSO_3)'}}_{\text{Chlorobenzolsulfonate.}} + \underbrace{2\,(OH)'K}_{\substack{\text{Potasse}\\\text{(deux molécules).}}} = \underbrace{K_2\,SO_3}_{\text{Sulfite.}} + Cl\,K + \underbrace{C_6\overline{H_4\,(OH)'_2}}_{\text{Résorcine.}}$$

Il est probable que les sels des autres acides sulfoniques chlorés, traités par deux molécules de potasse, donneraient les homologues supérieurs de la résorcine, que celui de la condensation C_7, par ex., fournirait l'orcine, etc.

— Les $C_n\,H_{2n-6}$ nitrés se combinent aussi directement avec SO_3 : c'est, au moins, ce qu'a constaté M. Yssel de Schepper, qui a préparé ainsi l'*acide nitroxylolsulfonique* (nitroxylolsulfurique) $C_8\overline{H_8\,(AO_2)'\,(HSO_3)'}$. Réduit par SAm_2, ce corps se transforme en acide *amidoxylolsulfonique* (amidoxylène-sulfurique) $C_8\overline{H_8\,(AH_2)'\,(HSO_3)'}$.

§ IX. — De même que nous avons vu plus haut un produit accessoire de la préparation des acides sulfiniques, — il existe un produit accessoire, connu depuis assez longtemps, de la préparation des acides sulfoniques, ou, du moins, du plus simple d'entre eux (de celui de la famille phénique). C'est le ***sulfobenzide*** (sulfophénylure de phényle) :

$$2\,C_6\,H_6 + SO_3 = H_2\,O + \left.\begin{matrix}(C_6\,H_5\,SO_2)'\\(C_6\,H_5)'\end{matrix}\right\}.$$

M. Otto n'a pu chlorer ce produit sans décomposition, ni par PCl_5, ni par Cl à la lumière. Mais, selon lui, on obtient facilement la *dichlorosulfobenzide* (ou chlorosulfophénylure de chlorophényle) en faisant agir à froid SO_3 sur le chlorobenzol :

$$3\underbrace{\left[\left.\begin{matrix}(C_6\,H_5)'\\Cl\end{matrix}\right\}\right]}_{\text{Chlorobenzol.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}(SO_2)''\\(SO_2)''\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Anhydride sulfurique.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_6\,\overline{H_4\,Cl}\,SO_2)'\\(C_6\,\overline{H_4\,Cl})'\end{matrix}\right\}}_{\text{Dichlorosulfobenzide.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_6\,\overline{H_4\,Cl}\,SO_2)'\\H\end{matrix}\right\}O}_{\text{Ac. chlorobenzolsulfonique.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}_{\text{Eau.}}.$$

M. Otto a étudié les caractères de cette dichlorosulfobenzide,

qui est en aiguilles soyeuses se dissolvant dans l'acide sulfurique avec production d'acide chlorobenzolsulfonique.

M. Glutz avait bien signalé ce même acide chlorobenzolsulfonique comme produit par l'action de l'anhydride sulfurique sur la chlorobenzine; mais il n'avait pas remarqué le corps le plus compliqué (dichlorosulfobenzide) qui résulte de cette réaction. M. Otto a ajouté ici cet important détail.

L'action de l'anhydride sulfurique sur un des dichlorobenzols produit, comme nous l'avons dit plus haut, l'acide dichlorobenzolsulfonique; mais M. Lesimple a obtenu, en même temps, un corps insoluble, qui doit être encore la dichlorosulfobenzide.

Art. 5. — Dérivés sulfoniqués des phénols.

§ Ier. — *Les deux acides phénolsulfoniques.* — Ils sont appelés *acides oxyphénylsulfuriques* par les uns, *acides oxyphénylènesulfoniques* par les autres.

On les obtient tous les deux (*B.*, sept. et oct. 68, p. 273), en traitant, molécule pour molécule, le phénol par l'acide sulfurique :

$$\underbrace{C_6 H_6 O}_{\text{Phénol.}} + \underbrace{H (HSO_3)' O}_{\text{Acide sulfurique.}} = \underbrace{C_6 H_5 (HSO_3)' O}_{\text{Les deux acides isomères.}} + H_2 O.$$

L'un d'eux peut être benzoylé sans perdre ses caractères acides : il correspond, par conséquent, à l'acide iséthionique et peut être représenté par $C_6 \overline{H_4 (HSO_3)'}. OH$; nous l'appelons acide iséthionique du phénol ($C_6 H_5. OH$) ou *acide phénoliséthionique* (1). L'autre est aussi benzoylable, mais en ne fournissant qu'un isomère neutre de l'acide que nous venons de nommer; il correspond à l'acide éthylsulfurique, doit être représenté par $C_6 H_5. O (HSO_3)'$ et nommé *acide phénylsulfurique* (2).

L'*acide benzoylphénoliséthionique* $C_6 \overline{H_4 (HSO_3)'}. O (C_7 H_5 O)'$

(1) MM. Engelhardt et Latschinow l'appellent *acide paraphénylsulfurique*.
(2) MM. Engelhardt et Latschinow l'appellent *acide métaphénylsulfurique*.

peut être préparé [1] : 1° par chlorure de benzoyle sur acide phénoliséthionique lui-même; 2° par chlorure de benzoyle sur phénoliséthionate; 3° par SO_3 agissant sur benzoate de phényle $C_6 H_5 . O (C_7 H_5 O)'$, et venant s'ajouter à un des H de ce phényle $C_6 H_5$. Le second procédé est le meilleur. MM. Engelhardt et Latschinow [2] ont étudié les sels $C_6 \overline{H_4 (\Delta SO_3)'} . O (C_7 H_5 O)'$ de cet acide dérivé. — Le corps neutre isomérique de cet acide, $C_6 \overline{H_4 (C_7 H_5 O)'} . O (HSO_3)'$, est préparable par les deux premiers des trois moyens ci-dessus.

§ II. — *Les deux acides phénoldisulfoniques.* — Dans le troisième mode d'obtention de l'acide benzoylphénoliséthionique, il se forme, surtout si on ne refroidit pas le mélange et s'il y a un excès de SO_3, un acide phénoldisulfonique [3], qui avait été déjà signalé par M. Kékulé sous le nom d'*acide phényldisulfurique* [4].

Un autre acide phénoldisulfonique a été signalé par M. Kékulé sous le nom d'*acide phénoldisulfurique* [5] et obtenu, en même temps aussi, par M. Weinhold [6], concurremment avec les acides phénolmonosulfoniques, en faisant absorber les vapeurs de SO_3 par le phénol cristallisé et refroidi à la glace.

M. Stædeler a obtenu, avec ce dernier acide, un sel tribarytique, ce qui indique que c'est lui qui possède encore l'H typique du phénol, c'est à dire qui est $C_6 \overline{H_3 (HSO_3)'_2} . OH$: il doit donc recevoir le nom d'*acide sulfono-phénoliséthionique* [7]. L'autre, au contraire, c'est à dire celui qui résulte de SO_3 sur benzoate de phényle, est $C_6 \overline{H_4 (HSO_3)'} . O (HSO_3)'$ et doit être

(1) MM. Engelhardt et Latschinow, *B.*, sept. et oct. 68, p. 272, 273.
(2) *B.*, 68, même livraison, p. 273, 274.
(3) *B.*, 68, même livraison, p. 273.
(4) *B.*, 68, même livraison, p. 278.
(5) *B.*, 68, même livraison, p. 277.
(6) *B.*, févr. 68, p. 142.
(7) Il satisfait, en effet, à la composition $C_6 \overline{H_3 (HSO_3)'} SO_4$, l'acide phénoliséthionique étant $C_6 H_6 SO_4$ en formule brute.

appelé *acide phényldisulfurique*, comme l'a du reste nommé son inventeur M. Kékulé.

Ce dernier ne peut pas être benzoylé (1) : c'est tout naturel. Mais le premier ne peut pas l'être davantage (2) : exception que nous avons déjà vue à propos de l'acide sulfoniséthionique et qui distingue les acides disulfoniques stables des acides monosulfoniques correspondants.

(1) *B.*, sept. et oct. 68, p. 278.

(2) Cette assertion, — qui nous paraît résulter de l'ensemble des travaux de MM. Engelhardt et Latschinow, — n'est cependant pas assez nettement formulée par eux ou par leur traducteur ; elle aurait donc besoin d'une confirmation expérimentale.

CHAPITRE VIII.

TANNINS ET GLYCOSIDES EN GÉNÉRAL.

PROGRAMME

de l'histoire des **tannins**, *d'après les récents travaux de M. Hlasiwetz et de ses élèves.*

§ I. — Composition du café et du thé : détails nouveaux.

§ II. — Des divers tannins et de leurs produits de dédoublement. — Matières colorantes voisines des tannins, et de leurs produits de dédoublement.

§ III. — Traitement de ces produits de dédoublement par la potasse fondante. Idem, pour d'autres principes immédiats colorants.

§ IV. — Relations que les dérivés établissent entre les éléments des tannins ou des matières colorantes voisines des tannins.

§ V. — Les tannins et les matières colorantes voisines des tannins sont-ils de véritables glycosides?

§ VI. — Classification des Glycosides.

§ VII. — Relations entre les Tannins (et matières colorantes voisines) et diverses Résines.

§ Ier. — *Nouveaux détails sur la composition du café et du thé.* — Dans le café existent les acides cafétannique et caféique (1). Le premier peut être considéré comme produit normal, principal; le second, comme produit dérivé; car l'acide cafétannique (chloroginique d'autrefois) est une sorte de glycoside se dédoublant facilement en acide caféique et mannitane :

(1) Wöhler, traduit par Grandeau, p. 403, 404; *B.*, févr. 68, p. 122, 123. Ils sont combinés à la caféine et à la potasse. On trouvera page 4 de la *Revue Nicklès*, 68, le procédé-Hlasiwetz de préparation de l'acide caféique.

$$\underbrace{C_{15}H_{18}O_8}_{\text{Ac. cafétannique ou chloroginique, selon Hlasiwetz.}} + H_2O = \underbrace{C_9H_8O_4}_{\text{Acide caféique (1).}} + \underbrace{C_6H_{12}O_5.}_{\text{Mannitane (ou mannite} - H_2O).}$$

L'acide caféique appartient à la Famille cinnamique C_9, dont l'alcool est, par rapport aux alcools aromatiques normaux, ce que l'allylol est au propylol. L'acide caféique est l'acide tribasique, l'acide de glycérine de cette Famille cinnamique,—Famille qui a aussi son acide bibasique (son acide de glycol), l'acide coumarique. Les alcools aromatiques sont $C_n H_{2n-6} O$; l'alcool cinnamique est conséquemment $C_9 H_{10} O$, et l'acide cinnamique $C_9 \overline{H_7 H} O_2$; d'où il suit que l'acide coumarique est $C_9 \overline{H_6 H_2} O_3$, et l'acide caféique $\left.\begin{matrix}(C_9 H_5 O)'''\\ H_3\end{matrix}\right\} O_3$ ou $C_9 \overline{H_5 H_3} O_4$.

L'acide cafétannique, par potasse fondante, se change en acide protocatéchique. L'acide caféique, dans le même cas, fournit aussi de l'acide protocatéchique et, en outre, de l'acide acétique.

L'acide protocatéchique est tribasique (2) : il est l'acide de glycérine de la Famille benzoïque C_7. L'alcool benzoïque étant $C_7 H_8 O$, l'acide benzoïque est $C_7 \overline{H_5 H} O_2$; l'acide du glycol correspondant, acide salicylique, est $\left.\begin{matrix}C_7 H_4 O\\ H_2\end{matrix}\right\} O_2$ ou $C_7 \overline{H_4 H_2} O_3$, et l'acide de glycérine (ac. protocatéchique) est $C_7 \overline{H_3 H_3} O_4$.

Les acides caféique et protocatéchique sont donc les troisièmes termes des deux séries suivantes :

Acide cinnamique	$C_9 H_8 O_2$.	Acide benzoïque	$C_7 H_6 O_2$.
Acide coumarique	$C_9 H_8 O_3$.	Acide salicylique	$C_7 H_6 O_3$.
Acide caféique	$C_9 H_8 O_4$.	Ac. protocatéchique	$C_7 H_6 O_4$.

(1) L'acide caféique est isomérique avec cinq autres :
L'acide insolinique produit par l'oxydation du cumène $C_9 H_{12}$;
L'acide homotéréphtalique de M. Glinzer (oxydation de l'éthylxylène);
L'acide camphrénique de M. Schwanert;
L'acide uvitique de M. Finkh;
Enfin, l'acide isuvitique, que M. Barth a préparé avec la gomme-gutte.

(2) M. Barth, *B.*, févr. 68, p. 125 et 126. — Cet acide a été aussi appelé *protocatéchucique*. Selon M. Strecker [voir plus loin, au § III], il y aurait, dans la

L'acide caféique, par potasse en fusion, se change en acides acétique et protocatéchique (avec dégagement d'hydrogène) :

$$C_9 H_8 O_4 + 2 H_2 O = C_2 H_4 O_2 + C_7 H_6 O_4 + H_2.$$

De même, par potasse en fusion, l'acide coumarique se change en acide salicylique

$$C_9 H_8 O_3 + 2 H_2 O = C_2 H_4 O_2 + C_7 H_6 O_3 + H_2,$$

et l'acide cinnamique en acide benzoïque

$$C_9 H_8 O_2 + 2 H_2 O = C_2 H_4 O_2 + C_7 H_6 O_2 + H_2.$$

Ce dernier fait, dont les autres ne sont qu'une extension, était connu : il n'est qu'un cas particulier de la loi qui, par potasse en fusion, fait dédoubler les acides $C_n H_{2n-2} O_2$ (acides acrylique C_3, angélique C_5, oléique C_{18}) en acide acétique et acide $C_n H_{2n} O_2$ inférieur de deux rangs :

$$\underbrace{C_n H_{2n-2} O_2}_{\text{Acide d'allylol.}} + \underbrace{2 HOK}_{\text{Potasse.}} = \underbrace{C_2 \overline{H_3 K} O_2}_{\text{Acide acétique.}} + \underbrace{C_{n-2} \overline{H_{2n-5} K} O_2}_{\text{Acide gras volatil inférieur de deux rangs.}} + H_2.$$

L'acide caféique, par Hg Na_2, se change (M. Hlasiwetz, *B.*, juin 68, p. 502) en *acide hydrocaféique* $C_9 H_{10} O_4$, ayant 2H de plus, tribasique comme lui, isomère de l'acide umbellique, réducteur ainsi que ses sels.

L'acide protocatéchique est isomérique avec l'acide oxysalicylique [1] obtenu par l'action des alcalis sur l'acide monoiodosalicylique :

$$\underbrace{C_7 \overline{H_5 I} O_3}_{\text{Ac. monoiodosalicylique.}} + HOK = IK + \underbrace{C_7 H_6 O_4}_{\text{Ac. oxysalicylique.}} \text{ (à l'état de sel).}$$

L'acide gallique, on le sait par les travaux de M. Laute-

catéchine, ses deux homologues supérieurs : ac. deutocatéchique $C_8 H_8 O_4$, ac. tritocatéchique $C_9 H_{10} O_4$.

[1] Monoxysalicylique de M. Lautemann : *PF*, VI, 129.

mann [1], n'est que de l'acide dioxysalicylique obtenu par l'action des alcalis sur l'acide diiodosalicylique. L'acide gallique pourrait, de même, être préparé avec l'acide monoxysalicylique (isomère de l'acide protocatéchique), qui est même le passage entre lui $C_7 H_6 O_5$ et l'acide salicylique $C_7 H_6 O_3$. L'acide protocatéchique, par brômuration suivie d'une ébullition avec potasse, fournit le même dérivé (acide gallique) que son isomère [2]. Dans la deuxième colonne du tableau d'acides (6 acides) ci-dessus, nous pourrions donc inscrire, comme quatrième terme, l'acide gallique $C_7 H_6 O_5$.

Le premier terme, acide benzoïque, est monatomique; le deuxième, acide salicylique, est diatomique, sinon bibasique; le troisième, acide protocatéchique, est tribasique; le quatrième, acide gallique, doit être tétrabasique. C'est, en effet, ce qu'a prouvé M. Hlasiwetz (*B.*, juin 68, p. 500) en analysant, après l'avoir empêché de s'altérer par atmosphère d'H et dessiccation dans le vide, un sel obtenu par Pelouze par l'addition d'eau de baryte à du gallate de baryte, sel auquel a été trouvée la formule $C_7 \overline{H_2 Ba''_2} O_5$. M. Hlasiwetz cite d'autres gallates qui sont aussi tétrabasiques, et, rappelant l'*acide tétracétylogallique* de M. Nachbauer $C_7 \overline{H_2 (C_2 H_3 O)'_4} O_5$, il conclut en disant que l'acide gallique est, au moins, tétratomique, s'il n'est pas toujours tétrabasique.

— On voit à quelles considérations de haut intérêt donne lieu l'examen de la constitution des acides du café.

Dans le thé, au lieu des acides cafétannique et caféique, nous avons les acides quercitannique et gallique. Nous avons de plus de l'acide oxalique et du quercitrin [3] : ce dernier, au moins, est démontré par ses deux dérivés (glycose et quercétine). Le prétendu acide bohéique [4] de M. Rochleder n'existe pas : c'est un mélange des principes immédiats ci-dessus.

[1] *PF.*, VI, 136.
[2] M. Barth, *B.*, fév. 68, p. 126.
[3] M. Hlasiwetz, *B.*, fév. 68, p. 125.
[4] Autrefois, on attribuait le thé noir à une espèce particulière, *Thea bohea*, qui n'est qu'une variété du *Thea Sinensis*.

§ II. — *Tannins et matières colorantes voisines : leurs produits de dédoublement.* — Par ébullition avec acides étendus [1], parfois avec alcool chlorhydrique (chinovine, par ex.),

L'acide gallotannique des galles se dédouble en glycose et acide gallique [2] :

$$\underbrace{C_{27} H_{22} O_{17}}_{\text{Acide gallotannique.}} + 4 H_2 O = \underbrace{3 C_7 H_6 O_5}_{\text{Acide gallique.}} + \underbrace{C_6 H_{12} O_6}_{\text{Glycose.}};$$

Le quercitannin (tannin du tan, du quercitron, du thé) se dédouble [3] en *rouge quercique* et en un sucre qui, séché à 60°, renferme $C_{12} H_{18} O_9$, peut être considéré, par conséquent, comme de la saccharose — $2 H_2 O$, ou comme de la dextrine — $H_2 O$;

Le tannin spécial de l'écorce de la racine de grenadier (car il y a aussi dans cette écorce du tannin ordinaire ou gallotannin), tannin qui est $C_{20} H_{16} O_{13}$ [4], se dédouble en glycose et acide ellagique ou bézoardique :

$$\underbrace{C_{20} H_{16} O_{13}}_{\text{Granatitannin.}} + \underbrace{4 H_2 O}_{\text{Ut suprà.}} = \underbrace{2 C_7 H_5 O_5}_{\text{Acide ellagique (tribasique).}} + \underbrace{C_6 H_{14} O_7}_{\text{Glycose.}};$$

L'acide cafétannique, nous l'avons vu plus haut, se dédouble en mannitane et acide caféique ;

(1) Voir le tableau du Mémoire-Hlasiwetz dans les *Ann. ch. et ph.*, avril 68.

(2) Les recherches de MM. Rochleder et Knop ont mis en doute cette composition du gallotannin, qui, selon M. Lœwe (*B.*, 68, mai, 388, et déc., 489), serait, ainsi que l'acide ellagique, un produit d'oxydation (par $As O_4 H_3$ ou par $A O_3 Ag$) de l'acide gallique. Avec $As O_4 H_3$, on a plus d'acide ellagique, parce que cet acide est décomposé par l'oxyde (facilement réductible) de l'$AO_3 Ag$. Selon le même auteur, il se produirait en même temps, dans l'oxydation arsénique de l'acide gallique, un corps ayant la formule $C_8 H_8 O_5$ de l'homologue immédiatement supérieur de cet acide.

M. Van Tieghem (*B.*, août 68, p. 152) a publié, après expériences, une théorie physiologique de la *fermentation gallique* : il prouve qu'il faut et de l'air, et un mycelium de Mucédinée quelconque, pour qu'il y ait dédoublement du tannin par douce et humide chaleur, et que, dans ce dédoublement, on trouve la quantité théorique d'acide gallique, mais pas la quantité théorique de glycose, vu que cette glycose a servi à nourrir le champignon, lequel n'a détruit le glycoside que pour s'alimenter avec un de ses éléments.

(3) M. Grabowski, *B.*, sept. et oct. 68, p. 290.

(4) M. Rembold, *Ann. ch. et ph.*, avril 68, p. 483.

L'acide quinovatannique, quinovatique, ou chinovine, se dédouble aussi en mannitane, et, de plus, en acide chinovique [1] ou rouge quinovique :

$$\underbrace{C_{30}H_{48}O_8}_{\text{Chinovine.}} + H_2O = \underbrace{C_{24}H_{38}O_4}_{\text{Rouge chinovique.}} + \underbrace{C_6H_{12}O_5}_{\text{Mannitane.}};$$

L'acide quinotannique [2] se dédouble aussi en donnant un rouge (le rouge quinique), mais accompagnant cela de glycose et non plus de mannitane (pas d'équation connue);

L'acide filixtannique, de la racine de fougère mâle, où il existe en compagnie de l'acide filicique dont nous parlerons plus loin, se dédouble aussi en glycose et en un rouge, le rouge filicique [3] $C_{26}H_{18}O_{12}$;

L'acide ratanhiatannique, qui est rouge et a pour formule probable $C_{26}H_{22}O_{11}$, se dédouble en un sucre et en une résine rouge amorphe, rouge ratanhique [4] $C_{26}H_{22}O_{11}$;

[1] Les mots *quinovatannique, quinovatique, chinovine, chinovique,* rappellent le *China nova,* faux quinquina du commerce, dans lequel on a trouvé pour la première fois le glycoside. On a trouvé aussi ce glycoside dans un quinquina vrai, et on l'a obtenu aussi, artificiellement, à l'aide de l'acide caïncique des racines des Chiococca (voir *PF,* IV, p. 418 et 419). — Le rouge chinovique a été trouvé aussi, par M. Rembold, dans la racine de tormentille (*B.*, sept. et oct. 68, p. 291, 292), et cet auteur indique un moyen de le retirer de cette racine, incolore et en quantité notable.

[2] Acide des quinquinas, où il existe, avec l'acide quinique, combiné aux alcaloïdes.

[3] M. Malin, *Ann. ch. et ph.*, avril 68, p. 482. Tous ces rouges sont solubles dans l'ammoniaque, d'où Cl H les précipite; ils sont aussi solubles dans l'alcool.

[4] M. Grabouwski, *Ann. ch. et ph.*, avril 68, p. 481; *B.*, mai 68, p. 389. — Ce rouge ratanhique est identique avec celui que donne l'escitannin $C_{26}H_{24}O_{12}$ ou tannin des marrons d'Inde quand on le fait bouillir avec acides étendus (*Revue Nicklès,* 68, p. 2); il paraît aussi identique avec le *rouge amorphe de la racine de tormentille* (on sait que cette racine contient aussi du rouge chinovique, qui est cristallin); le tannin de la racine de tormentille se transforme, par eau sulfurique, en rouge amorphe de tormentille, en donnant à peine avec cela quelques traces de glycose. (M. Rembold, *B.*, sept. et oct. 68, p. 291.)

Le rhéitannin ou tannin de rhubarbe [1] se dédouble en acide rhéique et sucre fermentescible :

$$\underbrace{C_{26} H_{26} O_{14}}_{\text{Rhéitannin.}} = \underbrace{C_{20} H_{16} O_9}_{\text{Acide rhéique.}} + \underbrace{C_6 H_{10} O_5}_{\text{Glycosane.}};$$

La quercitrine, quercine ou quercitrin, principe colorant du quercitron [2], se dédouble en quercétine et en un sucre variant avec la provenance du quercitron [3] et qui serait, selon les cas, une glycose sans pouvoir rotatoire, ou un corps dextrogyre $C_6 H_{14} O_6$, isomère de la mannite et de la dulcite, isomorphe du sucre de canne, et qu'on a nommé *isodulcite :*

$$\underbrace{C_{33} H_{30} O_{17}}_{\text{Quercitrin, selon M. Hlasiwetz (4).}} + H_2 O = \underbrace{C_{27} H_{18} O_{12}}_{\text{Quercétine, idem.}} + \underbrace{C_6 H_{14} O_6}_{\text{Isodulcite.}};$$

La rutine, *méline* ou phytoméline [5], acide rutique, acide rutinique, matière jaune, presque neutre, dont M. Hlasiwetz admet l'identité avec le quercitrin alors que M. Stein la nie [6],

(1) Poudre jaune, soluble dans l'eau et l'alcool, mais insoluble dans l'éther, précipitant gélatine, albumine, alcaloïdes, réduisant les sels d'or et d'argent, colorant sels de ferricum en vert-noir et précipitant sels de ferrosum en blanc. (M. Kubly, *B.*, sept. et oct. 68, p. 293.)

(2) Le quercitron contient, en outre, une variété de tannin, le tannin du tan ou *acide quercitannique,* colorant sels ferriques comme gallo-tannin, mais ne pouvant donner d'acide gallique. Certaines variétés de quercitron (elles sont rares) renferment le glycoside-quercitrin combiné lui-même avec un sucre. Voir *Traité des matières colorantes* de M. Schützenberger, t. II, p. 426, 427.

(3) Même ouvrage, même volume, p. 429 et 430.

(4) MM. Bertèche et Schützenberger ont proposé (même ouvrage, même volume, p. 433, 438, 439) $C_{28} H_{28} O_{18}$ pour le quercitrin, et $C_{11} H_8 O_5$ pour la quercétine, qui serait alors l'homologue inférieur de la rhamnétine $C_{12} H_{10} O_5$, au lieu d'être identique avec elle, comme le veut M. Bolley (même ouvrage, même volume, p. 430, 445).

(5) μῆλον, jaune de pomme, φυτὸν, plante : la phytoméline, en effet, est un élément colorant des végétaux tout aussi répandu que le quercitrin.

(6) *Traité des matières colorantes* de M. Schützenberger, II, 459, 460, 461. M. Stein représente la phytoméline par $C_{18} H_{24} O_{12}$.

se dédouble en glycose et en un corps jaune très voisin de la quercétine (sinon identique avec elle), la *mellétine*.

§ III. — *Traitement, par la potasse en fusion, de l'élément variable des tannins et des principes immédiats colorants voisins de ceux des tannins.* — Les principes immédiats colorants dont nous voulons parler ici sont ceux des cachous, du bois jaune, de la gaude et des écorces de divers arbres. Ces derniers ont été appelés *phlobaphènes* (1). Nous n'avons pas eu à signaler tous ces corps dans le paragraphe précédent, parce qu'ils existent à l'état de liberté et non à l'état de glycosides. Mais parlons d'abord de l'élément variable des glycosides.

Par potasse caustique en fusion,

L'acide gallique se change en acides pyrogallique et carbonique : $C_7 H_6 O_5 = C_6 H_6 O_3 + CO_2$;

L'acide ellagique $C_7 H_5 O_5$ se change, selon M. Rembold, en acide gallique $C_7 H_6 O_5$ (par hydrogénation);

L'acide caféique (nous l'avons déjà vu) se dédouble en acides acétique et protocatéchique;

Le rouge chinovique se convertit en acide protocatéchique (2);

Le rouge quinique donne, en sus de cet acide, un produit brun (2);

Les rouges filicique et ratanhique, l'escitannin (3), fournissent phloroglucine (4) et acide protocatéchique;

(1) De φλοῖος, écorce, et βαφή, teinture, couleur : matière donnant la couleur de l'écorce (voir *B.*, janv. 68, p. 68). Substance brune de l'écorce des arbres, soluble dans les alcalis d'où les acides la précipitent en flocons bruns. Les autres caractères peuvent varier avec les espèces végétales.

(2) M. Rembold, *Ann. ch. et ph.*, avril 68, p. 480.

(3) *Revue Nicklès*, 68, p. 2.

(4) La phloroglucine $C_6 H_6 O_3$ est un principe sucré découvert par M. Hlasiwetz parmi les produits de décomposition de la phlorétine (corps dont la phloridzine est un glycoside) : de là son nom, qui veut dire : principe doux (γλυκύς) de la phlor (phlorétine). — Voir M. Malin, *Ann. ch. et ph.*, avril 68, p. 482, pour justification du dédoublement du rouge filicique, et M. Grabowski, *Ann. ch. et ph*, avril 68, p. 481, pour justification du dédoublement du rouge ratanhique.

La quercétine présente trois réactions successives (1) :

1er temps : $\underbrace{2C_{27}H_{18}O_{12}}_{\text{Quercétine.}} + 4H_2O = \underbrace{4C_6H_6O_3}_{\text{Phloroglucine.}} + \underbrace{C_{15}H_{10}O_7}_{\text{Ac quercétique.}} + \underbrace{C_{15}H_{10}O_6}_{\text{Paradatiscétine.}} + 3O;$

2e temps : $\underbrace{C_{15}H_{10}O_7}_{\text{Acide quercétique.}} + 2H_2O = \underbrace{C_8H_6O_5}_{\text{Ac. quercimérique.}} + \underbrace{C_7H_6O_4}_{\text{Ac. protocatéchique.}} + H_2,$

et $\underbrace{C_{15}H_{10}O_6}_{\text{Paradatiscétine.}} + 3H_2O = \underbrace{C_8H_6O_5}_{\text{Ac. quercimérique.}} + \underbrace{C_7H_6O_4}_{\text{Ac. protocatéch.}} + 2H_2;$

3e temps : $\underbrace{C_8H_6O_5}_{\text{Acide quercimérique.}} + H_2O = CO_2 + \underbrace{C_7H_6O_4}_{\text{Acide protocatéchique.}} + H_2;$

de sorte que le résultat final est bien encore ici un dédoublement de la quercétine en phloroglucine et acide protocatéchique.

— Les cachous (2) contiennent : (*a*) acide cachoutannique; (*b*) catéchine, acide catéchique ou acide catéchucique; (*c*) des matières brunes formées par l'altération (l'oxydation) de ces deux principes pendant la concentration de l'extrait.

L'*acide cachoutannique* est amorphe et incolore. On l'a nommé aussi *mimotannin :* mais ce nom est moins général par son étymologie, car il ne convient qu'au produit extrait de l'Acacia catechu (Mimosées). Il précipite en vert grisâtre les sels de ferricum, et ce n'est pas un glycoside.

(1) *Traité des matières colorantes* de M. Schützenberger, t. II, p. 434 à 438. — La paradatiscétine, les acides quercétique et quercimérique, sont des acides faibles. M. Schützenberger admet plus que l'isomérie, il admet l'identité du premier de ces corps avec la *datiscétine* (corps dont la *datiscine* du *Datisca cannabina* est un glycoside). — Quercimérique (*μέρος*) rappelle que cet acide est une partie, un élément de l'acide quercétique.

(2) Voir *Traité des matières colorantes* de M. Schützenberger, t. II, p. 606 à 612. — Le *cachou jaune*, un peu brun à la surface, s'extrait des feuilles des *Uncaria gambir* et *acida*, arbrisseaux sarmenteux de la Famille des Rubiacées, tribu des Quinquinas; le *cachou brun*, de l'*Acacia catechu;* entre les deux se place le *cachou du Bengale*, à zônes alternativement claires et foncées, préparé avec la noix d'arec (*Areca catechu*, Palmiers); il y a encore le kino ou gomme kino, suc noir fourni par des Légumineuses de l'Inde (Butea frondosa, Pterocarpus marsupium). — Les divers cachous présentent à peu près la même composition qualitative.

La *catéchine* est en aiguilles blanches soyeuses. Comme l'acide pyrogallique, elle donne facilement, par l'oxydation, surtout en présence des alcalis, des produits bruns mal définis : les siens sont connus sous les noms d'*acides rubinique et japonique.* Un autre caractère la rapproche de l'acide pyrogallique : par la distillation sèche, elle fournit la *pyrocatéchine* ou *acide pyrocatéchique,* qui n'est autre chose que l'*acide oxyphénique* $C_6 H_6 O_2$; or l'acide pyrogallique a la composition (et est peut-être, c'est à chercher) de l'acide dioxyphénique $C_6 H_6 O_3$. — Plusieurs formules ont été proposées pour la catéchine : selon M. Strecker, elle serait un mélange d'acides deutocatéchique $C_8 H_8 O_4$ et tritocatéchique $C_9 H_{10} O_4$, c'est à dire des deux homologues supérieurs de l'acide protocatéchique $C_7 H_6 O_4$; mais, pour l'école Hlasiwetz, elle aurait pour formule $C_{19} H_{18} O_8$.

Par potasse en fusion, la catéchine se dédouble en phloroglucine et acide protocatéchique.

$$\underbrace{C_{19} H_{18} O_8}_{\text{Catéchine, selon M. Hlasiwetz.}} + 3HOK = \underbrace{C_7 \overline{H_3 K_3} O_4}_{\text{Ac. protocatéchique.}} + 2\underbrace{C_6 H_6 O_3}_{\text{Phloroglucine.}} + H_2O + 2H_2.$$

— Le *bois jaune, Morus tinctoria* (Urticinées), dont la meilleure espèce est le *bois de Cuba,* contient [1] deux principes : le *morin,* presque insoluble dans l'eau; la *maclurine* ou *acide morintannique,* qui est assez soluble.

Le morin (aiguilles jaunes) est $C_{12} H_{10} O_6$ à l'état hydraté et $C_{12} H_8 O_5$ à l'état anhydre (c'est à dire séché à 200°) : à l'état hydraté, c'est un acide faible, monobasique car, des deux H qu'il perd à l'état d'eau par la chaleur, un seul est substituable

[1] *Traité des matières colorantes* de M. Schützenberger, t. II, p. 448 à 455. — L'étude des principes immédiats du bois jaune qui se trouve dans *PF.* laisse fort à désirer : l'incertitude dans laquelle on était lors de la publication de cet ouvrage se décèle par les formules différentes données au prétendu acide morique aux pages 384 du t. IV et 271 du t. VI, et par la distinction qu'on fait de lui et de l'acide morintannique aux pages 384 du t. IV et 270 du t. VI, alors qu'on signale la possibilité de leur identité à la fin de l'article *acide morique* de la p. 271 du t. VI.

par un métal. — Une solution alcaline de morin, traitée par Hg Na_2 (H naissant), devient bleue, verte, jaune-brun, et est alors transformée en phloroglucine :

$$C_{12} H_{10} O_6 + H_2 = 2 C_6 H_6 O_3.$$

Une solution alcoolique acide, traitée de même, devient rouge intense, puis orangé, jaune marqué, jaune pâle, et est alors aussi phloroglucine; mais, si l'on s'arrête au moment du maximum de coloration rouge, on a, par évaporation, des prismes pourpres, *isomorin,* dont la teinture passe au vert par les alcalis en régénérant le morin. Ce retour au morin se fait sans le concours de l'air, ce qui prouve que la réduction n'a été pour rien dans la production de l'isomorin. Une solution d'isomorin, additionnée d'alun, offre un remarquable exemple de dichroïsme : nous la savons rouge par réflexion; étendue, elle paraît jaune, avec reflet vert, par transmission (1).

La maclurine (cristaux jaunes qu'on peut décolorer) se

(1) M. Goppelsroeder (*B.*, janv. 68, p. 74) a signalé un moyen rapide de faire avec le bois de Cuba une liqueur dichroïque et fluorescente [car les deux choses, dichroïsme et phosphorescence au delà du violet du spectre, marchent le plus souvent ensemble (voir conférence de M. Serré dans *Revue des cours scientifiques* de 68, p. 430, 431)] : c'est d'agiter l'extrait aqueux de ce bois avec alcool et éther. Toutefois (*B.*, déc. 68, p. 491), il faut que la solution alcoolique ou éthérée soit un peu acide et un peu alumineuse (double indication que remplit l'alun) pour être phosphorescente : on peut se passer de l'acide, puisque le morin en tient lieu ; mais la présence de l'alumine est à un tel point nécessaire que M. Goppelsroeder attribue à des traces de cette base, contenues dans les sels ou prises aux vases, la fluorescence faible que certains sels métalliques communiquent aux solutions de bois de Cuba. C'est le morin, non la maclurine, qui est le principe fluorescent de ce bois. La fluorescence du morin par trace d'alumine est verte, et cette coloration verte d'un faisceau lumineux convergent projeté sur une solution alumineuse y décèle des traces de morin, comme elle décèlerait des traces d'alumine dans une solution de morin. Certains sels retardent, d'autres détruisent la phosphorescence d'une solution alumineuse de morin ; il est bon de ne pratiquer que dans des liqueurs simples la recherche du morin par l'alumine ou de l'alumine par le morin. — Les oxydants (AO_5 Ag, par ex.) et les alcalis caustiques transforment le morin en un corps jouissant d'une phosphorescence jaune.

change en phloroglucine et *machromine* (¹) par H naissant (SO_4H_2 et Zn) :

$$\underbrace{2C_{13}H_{10}O_6}_{\text{Maclurine.}} + 2H_2 = \underbrace{2C_6H_6O_3}_{\text{Phloroglucine.}} + \underbrace{C_{14}H_{10}O_5}_{\text{Machromine.}} + H_2O.$$

SO_4H_2 concentré dissout la maclurine en la convertissant en *acide rufimorique* (²), qui se dépose en cristaux au bout de quelques jours (³); il n'y a pas ici de déshydratation (⁴), l'acide rufimorique est isomère de la maclurine (⁵).

Par potasse en fusion,

Le morin se transforme seulement en phloroglucine (⁶), tandis que la maclurine se dédouble en phloroglucine et acide protocatéchique :

$$\underbrace{C_{13}H_{10}O_6}_{\text{Maclurine.}} + HOK = \underbrace{C_6H_6O_3}_{\text{Phloroglucine.}} + \underbrace{C_7\overline{H_5KO_4}}_{\text{Ac. protocatéchique.}}.$$

— La gaude, *Reseda luteola,* a pour principe colorant la *lutéoline,* aiguilles jaunes de saveur amère et astringente. Ce principe, pour M. Schützenberger (⁷), est un isomère du morin,

(¹) La machromine, — rouge quand récente, — devient orangée, puis jaune, puis verte, dans l'acide sulfurique concentré, — bleue à l'air, et sa solution aérée donne par ClH un précipité indigo, — violette enfin dès le premier contact avec divers sels métalliques : elle offre donc ainsi toutes les couleurs du spectre; d'où son nom de machromine (χρῶμα, couleur, et *ma,* syllabe initiale, indiquant sans doute qu'elle est un dérivé de la *ma*clurine).

(²) *Rufus,* rouge : rouge du *morus* tinctoria; la machromine est un autre rouge.

(³) Comme SO_4H_2 concentré dissout acide gallique et le convertit en un acide rouge, l'*acide rufigallique.*

(⁴) Il y a, au contraire, déshydratation dans la production de l'acide rufigallique $C_7H_4O_4$ avec l'acide gallique $C_7H_6O_5$.

(⁵) Comme l'isomorin, rouge aussi et produit aux dépens du morin dissous dans une teinture acide, est isomère du morin.

(⁶) Ici, comme pour l'acide ellagique (voir plus haut), la potasse en fusion agit comme corps réducteur, à l'instar de l'H naissant, quand, au contraire, elle procède habituellement plutôt comme corps oxydant;

$$C_{12}H_{10}O_6 + H_2 = 2C_6H_6O_3.$$

(⁷) *Traité des matières colorantes,* t. II, p. 458, 459.

dont il se rapproche, du reste, par plusieurs caractères : il aurait donc pour formule, lui aussi, $C_{12} H_8 O_5$ quand séché à 150°, et $C_{12} H_{10} O_6$ quand séché sur $SO_4 H_2$; c'est aussi un acide faible. La formule est toute autre, $C_{20} H_{12} O_8$, pour M. Hlasiwetz, qui a constaté, pour lui aussi, le dédoublement, par potasse caustique en fusion, en phloroglucine et acide protocatéchique :

$$C_{20} H_{12} O_8 + 3 H_2 O = C_6 H_6 O_3 + 2 C_7 H_6 O_4.$$

— Parmi les *phlobaphènes* enfin,

Les uns (quinquina $C_{28} H_{34} O_{14}$, Pinus sylvestris $C_{28} H_{24} O_{14}$) donnent, par potasse en fusion, de l'acide protocatéchique seul,

Les autres (racine de fougère, ratanhia, châtaigner, phlobaphène de la racine de tormentille, phlobaphène du chêne $C_{26} H_{24} O_{14}$) donnent, en outre, de la phloroglucine [1].

§ IV. — *Relations que les dérivés par la potasse en fusion établissent entre les principes immédiats des tannins et ceux des matières colorantes voisines des tannins* [2]. — En définitive, tous les produits par potasse des corps étudiés ici qui sont acides (le morin seul ne donne pas d'acide) sont tribasiques et font penser à des acides de glycérines : cette opinion a même été démontrée déjà pour l'acide protocatéchique à l'occasion

[1] *B.*, 68, janv., p. 69 ; sept. et oct., p. 290 et 291. M. Grabowski a trouvé peu de différence entre le rouge quercique, provenant du dédoublement du quercitannin, et le phlobaphène du chêne. C'est M. Rembold qui a dédoublé le phlobaphène de la racine de tormentille (Tormentilla reptans, Rosacée).

[2] En définitive, ces matières colorantes voisines des tannins sont :

Des glycosides extraits de chênes (comme le quercitrin, qui fait penser de suite à son *alter ego* la phytoméline),

Ou des corps qui ne sont pas des glycosides, mais qui appartiennent à des matières premières (chêne, cachous, bois jaune) dans lesquelles on admettait des tannins spéciaux (acides quercitannique, cachoutannique, morintannique), — qui sont jaunes (comme le quercitrin) et astringents (lutéoline), — ou qui enfin sont rouges (comme les rouges quinique, chinovique, filicique, ratanhique) et extraits d'écorces (comme le quercitannin), comme les phlobaphènes.

de sa dérivation de l'acide caféique (autre acide de glycérine).

En même temps que l'acide protocatéchique, la plupart des éléments des tannins ou des matières colorantes jaunes fournissent de la phloroglucine. M. Hlasiwetz considère aussi la phloroglucine comme contenant un radical tribasique, comme étant (à l'instar de la plupart des sucres) un alcool polyatomique. De sorte que, la plupart des produits précédents pouvant être considérés comme dérivés de ces deux souches, nous sommes en présence de corps qui seraient dans la Série aromatique ce que les corps gras sont dans la Série alcoolique ordinaire.

— La phloroglucine est la glycérine de la Famille phénique : $\left.\begin{matrix}(C_6H_3)'''\\ H_3\end{matrix}\right\} O_3$. Preuves principales :

1° La phloroglucine donne une amine (phloramine) comparable à la glycéramine :

$$\underbrace{\begin{matrix}H_2\\ (C_3H_5)'''\\ H_2\end{matrix}\left\{\begin{matrix}A\\ \\ O_2\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}(C_3H_5)'''\\ (HO)'\\ (HO)'\\ (AH_2)'\end{matrix}\right\}}_{\text{Glycéramine.}}, \qquad \underbrace{\begin{matrix}H_2\\ (C_6H_3)'''\\ H_2\end{matrix}\left\{\begin{matrix}A\\ \\ O_2\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}(C_6H_3)'''\\ (HO)'\\ (HO)'\\ (AH_2)'\end{matrix}\right\}}_{\text{Phloramine.}};$$

2° Il y a une diphloroglucine comparable à l'alcool diglycérique de M. Lourenzo et s'obtenant de la même façon (par phloroglucines chloroïdhydriques agissant sur nouvelle phloroglucine) :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C_3H_5)'''\\ (C_3H_5)'''\\ H_4\end{matrix}\right\} O_5}_{\text{Diglycérine.}}, \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_6H_3)'''\\ (C_6H_3)'''\\ H_4\end{matrix}\right\} O_5}_{\text{Diphloroglucine.}};$$

3° M. Grabowski (¹) a trouvé dans la fougère mâle, en sus de l'acide filixtannique, de l'*acide filicique,* qui, par potasse, se dédouble en acide butyrique et phloroglucine :

$$C_{14}H_{18}O_5 + 2H_2O = 2C_4H_8O_2 + C_6H_6O_3,$$

(¹) *Ann. ch. et ph.*, avril 68, p. 482; *B.*, mai 68, p. 390.

ou mieux

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C_6\,H_3)'' \\ H \\ (C_4\,H_7\,O)'_2\end{matrix}\right\}O_3}_{\text{Acide filicique.}} + 2\left(\left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\}O\right) = \underbrace{2\left(\left.\begin{matrix}(C_4\,H_7\,O)' \\ H\end{matrix}\right\}O\right)}_{\text{Acide butyrique.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_6\,H_3)'' \\ H_3\end{matrix}\right\}O_3}_{\text{Phloroglucine.}},$$

de sorte qu'ici nous avons la phloroglucine à l'état d'éther (dibutyrophloroglucine). Par saponification moindre, on a un d'acide butyrique et monobutyrylphloroglucine.

La glycérine de la Famille benzoïque (Famille aromatique suivante) serait $\left.\begin{matrix}(C_7\,H_5)'' \\ H_3\end{matrix}\right\}O_3$; l'acide protocatéchique (nous l'avons déjà dit) est un acide de cette glycérine, c'est à dire $\left.\begin{matrix}(C_7\,H_3\,O)'' \\ H_3\end{matrix}\right\}O_3$.

— Tous nos produits pourraient être considérés comme dérivant de l'un ou de l'autre de ces deux types, plus ou moins condensés ou combinés. Ainsi :

1° Des trois *éléments de la quercétine,* — l'un (paradatiscétine) peut être considéré comme étant, si on double sa formule, de la pentaphloroglucine dioxhydrylée (¹) :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C_6\,H_3)'''_2 \\ (C_6\,H_3)'''_3 \\ H_5\end{matrix}\right\}O_{10}}_{\text{Pentaphloroglucine théorique.}}, \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}[C_6\,\overline{H_2\,(HO)'}]'''_2 \\ (C_6\,H_3)'''_3 \\ H_5\end{matrix}\right\}O_{10}}_{\text{Paradatiscétine doublée.}};$$

— les deux autres (acides quercétique et quercimérique) peuvent être considérés comme dérivant de l'acide protocatéchique : l'acide quercimérique (le plus simple des deux) étant de l'acide carboxy-protocatéchique, ce qui devrait représenter de l'acide protocatéchique ayant un H remplacé par du carboxyle

(¹) C'est se donner beaucoup de mal pour trouver quand même des rapprochements par constitution théorique; et encore l'auteur n'obtient-il ici qu'un résultat qui ne cadre pas avec les faits, puisque la paradatiscétine, par potasse, donne acide protocatéchique et non phloroglucine. Les rapprochements par les faits sont frappants; pourquoi ces rapprochements théoriques forcés?

$(CO_2 H)'$, alors que c'est de l'acide protocatéchique additionné de carbonyle CO [1] :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C_7 H_3 O)'' \\ H_3\end{matrix}\right\} O_3}_{\text{Acide protocatéchique.}}, \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_7 H_3 O,\ CO)'' \\ H_3\end{matrix}\right\} O_3}_{\text{Acide quercimérique.}},$$

— et l'acide quercétique dérivant du quadruple ou du quintuple-type de l'eau avec substitution du radical protocatéchique, du radical quercimérique, de l'hydrocarbure tribasique correspondant, du carbonyle ou de l'oxhydryle [2] :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C_7 H_3 O,\ CO)'' \\ (C_7 H_5)'' \\ H \\ (OH)'\end{matrix}\right\} O_4}_{\text{Quadruple type, avec radical quercimérique, hydrocarbure tribasique fondamental et oxhydryle.}} \quad \text{ou} \quad \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_7 H_3 O)'' \\ (C_7 H_5)'' \\ H_2 \\ (CO)''\end{matrix}\right\} O_5.}_{\text{Quintuple type, avec radical protocatéchique, hydrocarbure tribasique fondamental et carbonyle.}}$$

2° L'hydrate de morin est de la diphloroglucine monoxhydrylée [3] : $\left.\begin{matrix}[C_6 \overline{H_2 (HO)}]'' \\ (C_6 H_3)'' \\ H_4\end{matrix}\right\} O_5$. La maclurine, une diphloroglucine mixte à l'un des deux radicaux protocatéchique : $\left.\begin{matrix}(C_7 H_3 O)'' \\ (C_6 H_3)'' \\ H_4\end{matrix}\right\} O_5$; la machromine entrerait en plein dans la Famille benzoïque si, avec l'auteur, on la considérait comme $\left.\begin{matrix}(C_7 H_3)'' \\ (C_7 H_3)'' \\ H_4\end{matrix}\right\} O_5$.

3° Pour achever de donner une idée de la complication des

[1] Pourquoi l'auteur procède-t-il ici par addition à un type qui est complet?

[2] Le beau travail pratique de M. Hlasiwetz souffre de toutes ces suppositions, que rien ne justifie.

[3] Pour les éléments colorants du bois jaune (morin hydrique et maclurine) les idées de M. Hlasiwetz sont acceptables. Il n'en est pas de même pour le dérivé *machromine*; qu'est-ce qui prouve la triatomicité de l'hydrocarbure $C_7 H_3$? — Le morin anhydre dériverait, selon l'auteur, de quatre molécules d'eau au lieu de cinq : il serait $\left.\begin{matrix}[C_6 \overline{H_2 (HO)'}]'' \\ (C_6 H_3)'' \\ H_2\end{matrix}\right\} O_4$.

constitutions supposées par l'auteur, nous dirons que, selon lui, la lutéoline et la catéchine sont :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C_7\,H_3\,O)_2''' \\ C_6\,H_3)''' \\ H_3\end{matrix}\right\} O_6.}_{\text{Lutéoline.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_6\,H_3)_2''' \\ (C_7\,H_5)''' \\ H_7\end{matrix}\right\} O_8.}_{\text{Catéchine.}}$$

— Évidemment il y a abus dans cette condensation des types; en changeant arbitrairement les radicaux, les types, les condensations, il n'est pas difficile d'arriver toujours à un résultat. Mais nous ne croyons pas que l'auteur tienne ici la vérité : on peut éclairer très bien la constitution par les réactions, quand les réactions (comme celles faites par voie humide) sont de celles qui ne s'accompagnent pas d'un changement de type (exemple : saponification); mais, quand la chaleur, la lumière, l'électricité interviennent, — et la chaleur intervient puissamment dans l'action de la potasse fondante, — il y a complication (liqueur des Hollandais) ou simplification (acides phosphoriques) de la molécule, et on ne peut alors aussi bien tirer une induction sérieuse des résultats de l'expérience. La preuve que la potasse fondante modifie, c'est qu'elle agit tantôt comme oxydant (acides caféique, quercétique, quercimérique, catéchine), tantôt comme réducteur (acide ellagique, quercétine, morin), tantôt comme hydratant (paradatiscétine, maclurine, lutéoline).

§ V. — *Les tannins et matières voisines sont-ils de véritables glycosides?* — M. Hlasiwetz ne le croit pas : 1° la chose est claire pour les acides cafétannique et quinovatannique (qui donnent mannitane), pour le quercitrin (qui donne isodulcite); 2° mais les autres produits dédoublables par l'acide sulfurique étendu ne paraissent pas être davantage des glycosides (leur glycose pouvant n'être que la conséquence d'une ébullition plus ou moins longue), car les autres glycosides sont cristallisables et les tannins sont presque amorphes, les autres glycosides se dédoublent vite et les tannins se dédoublent lentement, les autres

glycosides ne donnent pas de produits accessoires, tandis que le dédoublement des tannins s'accompagne de la formation d'acides glucique, apoglucique, etc. Peut-être des tannins contiennent-ils de la dextrine ou de la gomme à la place du sucre. — D'après cela :

§ VI. — *Classification des Glycosides*, par M. Hlasiwetz. — Division de la Famille en six tribus, dont deux se subdivisent en genres :

FAMILLE.	TRIBUS.	GENRES.	EXEMPLES.
Glycosides en général.	1. Glycosides proprement dits	Équiglycosides	Salicine (glycoside de saligénine).
		Surglycosides	Esculine (glycoside d'esculétine).
		Sous-glycosides	Populine (glycoside de salirétine et d'acide benzoïque).
	2. Glycosides azotés		Amygdaline (glycoside d'essence d'amandes amères et d'acides formique et Cy H).
	3. Gummides		Gallo, quercitannins, granatitannin.
	4. Mannides		Cafétannin, quinovatannin.
	5. Phloroglycides		Phlorétine, quercétine, catéchine, maclurine, lutéoline, phlobaphènes du 2e groupe, acide filicique.
	6. Phloroglycosides	Phloroglycosides propremt dits	Phloridzine, certains quercitrins, phytoméline.
		Phloromannides	D'autres quercitrins.

1. *Glycosides :* donnent facilement de la glycose. Les *Équiglycosides* (Nob.), en se dédoublant, donnent une molécule de chaque corps; autres ex. : arbutine, hélicine, rubérythrine. Les *Surglycosides* (Nob.) donnent plus d'une molécule de glycose : daphnine, jalappine, scammonine, elléborine, turpéthine. Les *Sous-glycosides* (Nob.) donnent, avec une molécule de glycose, plus d'un autre composé : benzohélicine, bryonine, ononine, gratioline (?).

2. *Glycosides azotés.* Autres ex. : solanine, indican, chitine.

3. *Gummides :* ne donnent de glycose que par ébullition pro-

longée avec eau acidulée. Autres ex. : quinotannin (?), rhéitannin (?), chrysophane (?), acide carminique (?).

4. *Mannides :* donnent un dérivé ou un isomère de la mannite ou de la dulcite.

5. *Phloroglycides :* donnent, par alcalis caustiques, phloroglucine et autre (ou autres) produit.

6. *Phloroglycosides :* donnent sucre par acides minéraux étendus, la phloroglycide libérée pouvant ensuite se dédoubler par les alcalis. Les *phloroglycosides proprement dits* donnent glycose, les *phloromannides* donnent mannite ou dulcite ou un dérivé ou un isomère de ces sucres particuliers.

§ VII. — *Relations entre les Tannins et diverses Résines.* — Nous avons vu que le *rouge ratanhique,* qui provient de la déglycosidation du ratanhiatannin, est une résine. M. Hlasivetz a signalé l'acide protocatéchique parmi les produits du traitement de diverses autres résines par la potasse fondante; ex.: résine acaroïde ou de *Xanthorrhoea hastilis,* opoponax, myrrhe, résine eugénique (résine artificielle préparée par l'action de P_2O_5 sur l'acide eugénique) [1].

(1) *B.,* 67, 1er sem., p. 431 à 433.

CHAPITRE IX.

CHIMIE DU MARRONNIER D'INDE.

(M. ROCHLEDER, *B.*, mai 68, p. 383 à 388.)

§ Ier. — Avant d'aborder les travaux particuliers de cet auteur, nous rappellerons les faits connus en faisant mention : 1° du *quercitrin,* phloroglycoside de *quercétine,* qui existe dans les feuilles, fleurs, fruits ; 2° de la *paracarthamine,* hydrate de carthamine, qui existe dans les fleurs rouges du *Pavia rubra* et dans la tache rouge des fleurs du marronnier ; 3° de la *fraxine,* glycoside de *fraxétine,* qui est dans l'écorce. Ce sont là des principes immédiats répandus dans d'autres végétaux, qui n'ont donc rien de spécial.

§ II. — *Les cotylédons* contiennent : *acide œscinique, argyrescine* $C_{27}H_{42}O_{12}$, *aphrodescine,* corps susceptibles de donner, tous les trois, sous certaines influences, un élément commun, l'*escigénine* $C_{12}H_{20}O_2$, fonctionnant à la manière d'un glycol. L'argyrescine est quelquefois remplacée par son homologue inférieur $C_{26}H_{40}O_{12}$, qui, traité par potasse d'abord, par alcool chlorhydrique ensuite, donne l'homologue inférieur de l'escigénine, $C_{11}H_{18}O_2$, autre alcool diatomique. — On sait aussi que les cotylédons contiennent de la *saponine* $C_{32}H_{54}O_{18}$ et son homologue supérieur $C_{33}H_{56}O_{18}$. La saponine est un surglycoside de *sapogénine* $C_{14}H_{22}O_2$:

$$C_{32}H_{54}O_{18} + 2H_2O = C_{14}H_{22}O_2 + 3C_6H_{12}O_6 \text{ (1)}.$$

Parfois pourtant la saponine se dédouble autrement : ne donnant que deux molécules de glycose et fournissant alors d'autres

(1) C'est au moins ainsi que se montre la saponine de la racine des Gypsophila (Dianthacées), sur laquelle a expérimenté M. Rochleder.

produits; ne donnant même qu'une molécule de glycose et, avec, de l'*acide saponique ou esculique* $C_{26}H_{42}O_{12}$; de sorte qu'on peut dire encore que la saponine est un équiglycoside d'acide esculique : $C_{32}H_{54}O_{18} = C_6H_{12}O_6 + C_{26}H_{42}O_{12}$.

L'escigénine et la sapogénine, principaux produits de dédoublement des principes immédiats des graines, ont des relations de composition avec un dérivé, la *caïncigénine*, de la caïncine ou acide caïncique de la racine des Caïnças (Chiococcas, Rubiacées). La caïncine est un surglycoside de caïncétine :

$$\underbrace{C_{40}H_{64}O_{18}}_{\text{Caïncine.}} + 3H_2O = 3C_6H_{12}O_6 + \underbrace{C_{22}H_{34}O_3}_{\text{Caïncétine.}}$$

La caïncétine est de la *dibutyrocaïncigénine* [1] : par potasse en fusion, elle donne, en effet :

$$\underbrace{C_{22}H_{34}O_3}_{\text{Caïncétine.}} + 3H_2O = \underbrace{2C_4H_8O_2}_{\text{2 d'ac. butyrique.}} + \underbrace{C_{14}H_{24}O_2}_{\text{Caïncigénine.}}$$

Or, voici les relations qui existent entre la caïncigénine d'une part, l'escigénine et la sapogénine de l'autre : La caïncigénine, glycol comme l'escigénine (saturant, en effet, on le voit, deux molécules d'acide butyrique), est un homologue de cette escigénine (= cette escigénine $C_{12}H_{20}O_2 + 2CH_2$). Et la sapogénine $C_{14}H_{22}O_2$ a avec ce glycol caïncigénine $C_{14}H_{24}O_2$ la même relation de composition que la première aldéhyde d'un glycol avec ce glycol; c'est là toutefois une simple mnémotechnie, car la sapogénine se comporte plutôt comme un acide faible que comme une aldéhyde, et M. Rochleder, la prenant il est vrai en combinaison dans la saponine, a vainement essayé de la changer en caïncigénine par $HgNa_2$ (H naissant).

§ III. — *Toutes les parties* du marronnier d'Inde contiennent un tannin spécial : cet *escitannin* (tannin d'Esc-ulus) est de

[1] Comme l'acide filicique est de la dibutyrophloroglucine.

l'*esciglyoxalate de phloroglucine*. Acide esciglyoxalique $C_7 H_6 O_3$; phloroglucine $C_6 H_6 O_3 = \left.\begin{matrix}(C_6 H_3)''' \\ H_3\end{matrix}\right\} O_3$ (glycérine de la famille phénique), d'où :

$$\underbrace{C_{26} H_{24} O_{12}}_{\text{Escitannin.}} = \underbrace{2 C_7 H_6 O_3}_{\text{Ac. esciglyoxalique.}} + \underbrace{2 C_6 H_6 O_3}_{\text{Phloroglucine.}}.$$

§ IV. — La fraxine n'est pas le seul glycoside contenu dans l'*écorce :* il y a aussi l'*esculine* ou surglycoside d'*esculétine.* Étude de l'esculétine $C_9 H_6 O_4$:

L'esculétine a les propriétés réductrices d'une aldéhyde, se combine au bisulfite de soude, et réagit sur l'ammoniaque en présence de l'air en formant un composé bleu, que sa coloration et son mode de formation (par AH_3 et O) ont fait rapprocher de l'orcéine et nommer *escorcéine* (orcéine de l'Esculus) :

$$\underbrace{C_9 H_6 O_4}_{\text{Esculétine.}} + AH_3 + 2O = H_2 O + \underbrace{C_9 H_7 AO_5}_{\text{Escorcéine.}}.$$

L'H naissant (Hg Na_2) transforme l'esculétine $C_9 H_6 O_4$ en un composé isomère de l'acide caféique $C_9 H_8 O_4$, mais que l'auteur appelle *escorcine* (orcine de l'Esculus) parce que, d'une part, il se change très bien, lui aussi, par O et AH_3, en escorcéine, et que, d'autre part, on peut le considérer comme de l'*orcine diformylique :*

$$\underbrace{C_7 H_8 O_2}_{\text{Orcine des Lichens.}} + \underbrace{2 (CHO)'}_{\text{Radical formyle.}} = \underbrace{2 H}_{\substack{\text{Hydrogène} \\ \text{censé remplacé.}}} + \underbrace{C_9 H_8 O_4}_{\text{Escorcine.}}.$$

L'escorcine a, comme sa mère l'esculétine, les propriétés d'une aldéhyde : c'est, par exemple, la première aldéhyde d'un glycol, l'esculétine étant la seconde. Si on traite par les alcalis concentrés bouillants cette dernière aldéhyde, elle donne de l'ac. formique, de l'ac. oxalique, et un isomère de l'acide protocatéchique, l'acide escioxalique $C_7 H_6 O_4$, qui contient un atome d'O de plus que l'acide esciglyoxalique déjà cité comme élément de l'escitannin.

§ V. — M. Hlasiwetz, par l'action de Hg Na_2 sur quercétine (dont nous avons déjà signalé la présence, à l'état de quercitrin dans le marronnier d'Inde), a obtenu un autre acide de la condensation C_7, l'*acide esciglycolique*, $C_7 H_8 O_3$. M. Rochleder remarque qu'il y a, entre cet acide et les deux qu'il a découverts, les mêmes relations qu'entre les acides glycolique $C_2 H_4 O_3$ (dérivé du glycolal ou première aldéhyde du glycol), glyoxalique $C_2 H_2 O_3$ et oxalique $C_2 H_2 O_4$ (dérivés du glyoxal ou deuxième aldéhyde du glycol). D'où les noms donnés aux trois acides correspondants dérivés de l'Esculus : acides esciglycolique $C_7 H_8 O_3$, esciglyoxalique $C_7 H_6 O_3$, escioxalique $C_7 H_6 O_4$.

M. Rochleder rattache aussi les autres produits dérivés du marronnier d'Inde à cette série d'un *esciglycol* théorique $C_7 H_{10} O_2$:

L'escigénine étant le cinquième homologue supérieur de cet esciglycol : $C_{12} H_{20} O_2 = C_7 H_{10} O_2 + 5 CH_2$;

L'homologue inférieur de l'escigénine, $C_{11} H_{18} O_2$, fourni par le remplaçant (et homologue) de l'argyrescine, étant le quatrième homologue supérieur de cet esciglycol;

L'escorcine étant l'esciglycolal diformylique (l'*esciglycolal* théorique $C_7 H_8 O_2$, première aldéhyde de l'esciglycol, a la même formule brute que l'orcine);

L'esculétine étant l'esciglyoxal diformylique, c'est à dire l'*esciglyoxal* théorique $C_7 H_6 O_2$ (deuxième aldéhyde de l'esciglycol) dont deux atomes d'H seraient remplacés par deux molécules de formyle $(CHO)'$.

CHAPITRE X.

COMPOSÉS AZOTÉS.

Art. 1er. — Matières organiques azotées en général.

MM. Wanklyn et Chapman (*B.*, sept. et oct. 68, p. 262) ont établi des groupes dans les matières organiques azotées, en recherchant la quantité d'ammoniaque qu'elles donnent lorsqu'on les distille avec de l'eau potassée additionnée de permanganate : cette quantité peut aller depuis 0 jusqu'à la moitié de l'azote de la substance.

Quand il n'y a pas de dégagement d'ammoniaque, on peut savoir à quel état se trouve parfois l'azote ; car les composés nitrés essayés jusqu'à ce jour ont vu leur azote se transformer en acide nitrique, alors que l'urée et le ferro-cyanure de potassium n'ont donné ni AH_3, ni AHO_3.

La théine laisse dégager le quart de son azote, la créatine le tiers ; les autres alcaloïdes naturels ou artificiels, la moitié.

Art. 2. — Éthers nitriques.

Nous signalerons une modification, qui paraît générale, dans le procédé de *préparation des éthers nitriques :* considérant sans doute que ces éthers $\left.\begin{matrix}AO_2\\C_nH_{2n+1}\end{matrix}\right\}O$ ne sont que des alcools nitrés $\overline{C_nH_{2n}(AO_2)}'.OH$, MM. Chapmann et Smith (*B.*, 2e sem. 68, p. 260, 261), les préparent en laissant tomber l'alcool goutte à goutte et en remuant sans cesse, dans un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique maintenu à 0° : on ne remarque souvent pas d'action ; mais il se forme un liquide qui surnage ; on le décante, on le lave, on le sèche.

Art. 3. — Composés cyaniques et leurs isomères du type ammoniaque.

Nous traiterons ici en trois paragraphes différents :

1° Des Cyanures alcooliques ou Nitriles $\left.\begin{matrix}(CA)'\\R'\end{matrix}\right\}$ et des Carbylamines ou Formionitriles composés $A^{\bullet}\left\{\begin{matrix}C''\\R'\end{matrix}\right.$;

2° Des Cyanates alcooliques, Cyanétholines ou Vrais éthers cyaniques (ou Éthers cyaniques de M. Cloëz) $\left.\begin{matrix}(CA)'\\R'\end{matrix}\right\}$ O et des Carbimides composées ou Faux éthers cyaniques (ou Éthers cyaniques de M. Wurtz) $A^{\bullet}\left\{\begin{matrix}(CO)''\\R'\end{matrix}\right.$;

3° Des Sulfocyanates alcooliques, Sulfocyanétholines ou Éthers sulfocyaniques $\left.\begin{matrix}(CA)'\\R'\end{matrix}\right\}$ S et des Sulfocarbimides composées ou Essences de moutarde $A^{\bullet}\left\{\begin{matrix}(CS)''\\R'\end{matrix}\right.$.

§ Ier — *Nitriles et Carbylamines.*

Nous parlerons d'abord en particulier des Nitriles, puis des Carbylamines; nous comparerons ensuite ces deux Séries isomériques; nous nous demanderons, après cela, à laquelle des deux appartient l'acide prussique; enfin nous signalerons l'existence de deux Séries distinctes de Carbylamines.

(*A*) *Nitriles.* — M. Engler (*B.,* janv. 68, p. 71) a signalé une différence entre l'éther cyanhydrique d'une condensation (obtenu soit par la méthode de Pelouze, c'est à dire par la distillation de la variété peu stable de l'alcoolsulfonate de potasse correspondant avec le cyanure de potassium, soit par la méthode de M. Gal (1), c'est à dire par Cl Cy et le radical organozincique de la condensation), et le Nitrile de la condensation immédiatement supérieure (obtenu par l'action de P_2O_5 sur

(1) *C.-r.*, janv. 68, p. 48.

l'amide de l'acide monatomique correspondant) : le premier de ces produits serait plus facilement attaqué par Br que le second. Mais l'auteur attribue ce fait à une impureté qu'il a vue dans l'éther cyanhydrique, mais dont il n'a pu se débarrasser.

M. Gautier a été plus heureux (*B.*, janv. 68, p. 5) : il a isolé l'impureté signalée par M. Engler. C'est une combinaison de l'éther cyanhydrique avec trois molécules de l'alcool correspondant : mêlée en petite quantité au cyanure alcoolique, elle en abaisse le point d'ébullition. Après enlèvement de cette impureté, on trouve les Cyanures alcooliques d'une condensation parfaitement identiques avec les Nitriles de la condensation suivante.

— Comme éthers cyanhydriques, on est tenté de les écrire $\left.\begin{matrix}(CA)' \\ (C_n H_{2n+1})'\end{matrix}\right\}$. Mais, comme nitriles, on est plutôt porté à les rattacher au type ammoniaque, ce qu'il est possible de faire en les faisant monter d'une condensation et en faisant intervenir le radical triatomique de cette condensation nouvelle : on peut alors les représenter par A $(C_n H_{2n-1})'''$, — *n* valant ici une unité de plus que là [1].

M. Henry [2] a fourni un second argument en faveur de cette dernière formule, et c'est un argument pratique : il a pu combiner les nitriles avec les acides chloroïdhydriques. Or, on ne voit pas trop comment on pourrait introduire XλH dans la formule chlorhydrique, tandis que c'est très facile dans la formule ammoniacale, grâce à la fréquente pentatomicité de l'azote.

— Deux mois avant la publication de M. Henry, M Gautier (*C.-r.*, 26 nov. 66) avait annoncé l'existence des composés $A^{v}\left\{\begin{matrix}(C_n H_{2n-1})''' \\ X\lambda \\ H\end{matrix}\right.$. Par fixation d'un H_2O sur les nitriles, M. Gautier avait obtenu les amides correspondants $A'''\left\{\begin{matrix}(C_n H_{2n-1} O)' \\ H_2\end{matrix}\right.$ ou

(1) On sait, du reste, aujourd'hui que les radicaux polyatomiques n'ont pas toujours pour mission de souder des restes des molécules-types.

(2) Journal l'*Institut*, 68, p. 364 ; art. reproduit dans la *Revue des cours sc.*, 1er août 68, p. 567.

$A^{v}\left\{\begin{matrix}(C_n H_{2n-1})''\\(OH)'\\H\end{matrix}\right.$. Il s'est demandé depuis (*C.-r.*, 21 déc. 68, p. 1256) si les oxacides minéraux ou organiques pourraient se comporter avec les nitriles à la façon des hydracides et de l'eau, et s'est adressé, pour la solution de cette question, à l'acide acétique, dont on connaît la remarquable stabilité. Chauffant en tubes scellés des nitriles avec l'acide acétique cristallisable, il a obtenu des acétamides contenant le radical-d'acide de la condensation du nitrile : la formacétamide $A^{v}\left\{\begin{matrix}(CH)''\\(OH)'\\(C_2 H_3 O)'\end{matrix}\right.$ (partiellement scindée en CO et acétamide) dans le cas de Cy H (nitrile de la condensation C_1); la diacétamide $A^{v}\left\{\begin{matrix}C_2 H_3)''\\(OH)'\\(C_2 H_3 O)'\end{matrix}\right.$ [1] dans le cas de traitement de l'acétonitrile; la *propiodiacétodiamide* $A^{v}\left\{\begin{matrix}(C_3 H_5)''\\(OH)'\\(C_2 H_3 O)'\end{matrix}\right. A''\left\{\begin{matrix}(C_2 H_3 O'\\H_2\end{matrix}\right. = A_2'''\left\{\begin{matrix}(C_3 H_5 O)'\\(C_2 H_3 O)'_2\\H_3\end{matrix}\right.$ [2], plus ou moins changée en *triacétodiamide* $A_2'''\left\{\begin{matrix}(C_2 H_3 O)'_3\\H_3\end{matrix}\right.$ [3] par suracétification [4], dans le cas de traitement du propionitrile.

M. Gautier fait remarquer, en passant, que la formation de ces derniers corps, qui sont bien évidemment des diamides (et des diamides ne contenant que des radicaux monatomiques),

(1) Déjà obtenue par M. Strecker dans l'action de Cl H sur acétamide.

(2) $$\underbrace{2 A (C_3 H_5)'''}_{\text{Propionitrile.}} + \underbrace{2 (C_2 H_3 O. OH)}_{\text{Acide acétique.}} + H_2 O = \underbrace{A_2'''\left\{\begin{matrix}(C_3 H_5 O)'\\(C_2 H_3 O)'_2\\H_3\end{matrix}\right.}_{\text{Propiodiacétodiamide.}} + \underbrace{C_3 H_5 O. OH.}_{\text{Ac. propionique.}}$$

(3) Aussi obtenue par M. Strecker dans l'action de Cl H sur l'acétamide.

(4) $$\underbrace{A_2'''\left\{\begin{matrix}(C_3 H_5 O)'\\(C_2 H_3 O)'_2\\H_3\end{matrix}\right.}_{\text{Propiodiacétodiamide.}} + \underbrace{C_2 H_3 O\ OH}_{\text{Ac. acétique.}} = \underbrace{A_2'''\left\{\begin{matrix}(C_2 H_3 O)'_3\\H_3\end{matrix}\right.}_{\text{Triacétodiamide.}} + \underbrace{C_3 H_5 O. OH.}_{\text{Ac. propionique.}}$$

prouve une fois de plus qu'il peut exister des polyamines n'ayant pas de radicaux polyatomiques pour souder les restes AH_2.

— L'action des métaux alcalins sur les nitriles a été l'objet d'une étude de M. Baeyer (*B.*, nov. 68, p. 413). On savait déjà que le cyanure d'éthyle se trimérise dans cette circonstance, fournissant ainsi la base appelée *cyanéthine*

$$3\,CA\,C_2\,H_5 = A_3\,C_9\,H_{15} = A_3 \left\{ \begin{matrix} (C_3\,H_5)'' \\ (C_3\,H_5)'' \\ (C_3\,H_5)'' \end{matrix} \right. .$$

M. Baeyer a fait voir que ce n'est point là un fait isolé et que K agit de même sur l'acétonitrile, fournissant avec elle la *cyanométhine* $A_3 \left\{ \begin{matrix} (C_2\,H_3)'' \\ (C_2\,H_3)'' \\ (C_2\,H_3)'' \end{matrix} \right.$, base que l'auteur a étudiée à l'état de liberté et à l'état de sels.

A la Série des nitriles correspond donc celle des *Cyanométhines*, dont les termes n'apparaîtront que toutes les trois condensations. Nous donnons à cette Série le nom du corps découvert en dernier lieu, parce que ce corps en est le terme le plus simple, — le cyanure d'hydrogène (Cy H) étant par K, décomposé en ses deux éléments et non trimérisé.

— L'action des Chloroïdes sur les Nitriles est étudiée (*B.*, janvier 68, p. 71, 72, 78), dans la traduction d'un Mémoire de M. Engler et dans une note de la Rédaction du *B.* :

Br et Cl n'agissent pas de même sur les nitriles. — Cl forme un dichloronitrile :

$$\left. \begin{matrix} (CA)' \\ (C_n\,H_{2n+1})' \end{matrix} \right\} + 2\,Cl_2 = \left. \begin{matrix} (CA)' \\ (C_n\,\overline{H_{2n-1}\,Cl_2})' \end{matrix} \right\} + 2\,Cl\,H,$$

réaction qu'on peut encore représenter ainsi, avec une unité de plus dans la valeur de n :

$$A\,(C_n\,H_{2n-1})'' + 2\,Cl_2 = A\,(C_n\,\overline{H_{2n-3}\,Cl_2})'' + 2\,Cl\,H \text{ (1)}.$$

(1) Cl forme, en outre, selon M. Otto, mais probablement par suite de la

— Br, au contraire, procédant par addition et non par substitution, donne un brômhydrate de brômonitrile

$$A\,(C_n\,H_{2n-1})'' + Br_2 = A\left\{\begin{array}{l}(C_n\,\overline{H_{2n-2}\,Br})'' \\ Br \\ H\end{array}\right.\quad (^1).$$

(*B*) *Carbylamines.* — L'une d'elles, que son auteur n'avait pas considérée comme un type à homologues, a été préparée, et c'était la première, par M. Meyer (*B.*, 2e sem. 67, p. 283), à l'aide d'un procédé qui, généralisé, peut être présenté comme consistant dans l'action de Cy Ag sur les iodures alcooliques. Il est curieux de voir le cyanure d'un métal lourd se comporter tout autrement que le cyanure d'un métal plus léger (tel que K, Na), qui, en semblable circonstance, eût donné, au moins avec un chlorure alcoolique, un éther cyanhydrique ordinaire (2).

Un autre procédé de préparation des Carbylamines a été donné, d'une façon générale, par M. Hofmann (*B.*, 2e sem. 67, p. 282) : il consiste à traiter les monamines primaires par le chloroforme, en présence de la potasse alcoolique :

$$A\left\{\begin{array}{l}H_2 \\ R'\end{array}\right. + \left.\begin{array}{r}(CH)''' \\ Cl_3\end{array}\right\} + 3\left(\begin{array}{l}H \\ K\end{array}\Big\}O\right) = A\left\{\begin{array}{l}C'' \\ R'\end{array}\right. + \left.\begin{array}{l}K_3 \\ Cl_3\end{array}\right\} + 3\left(\begin{array}{l}H \\ H\end{array}\Big\}O\right).$$

Du reste, M. Hofmann a trouvé que tous les procédés de préparation des nitriles fournissent plus ou moins de leurs isomères *les carbylamines.*

présence d'un peu d'eau dans les produits employés par ce chimiste, la dichloramide correspondante :

$$A\,(C_n\,\overline{H_{2n-3}\,Cl_2})''' + H_2O = A\left\{\begin{array}{l}(C_n\,\overline{H_{2n-3}\,Cl_2\,O})'. \\ H \\ H\end{array}\right.$$

(1) Ce brômhydrate de brômonitrile se change, par l'action de l'eau, en amide secondaire dont chacun des deux radicaux d'acides est monobrômé :

$$2\,A\left\{\begin{array}{l}(C_n\,H_{2n-2}\,Br)' \\ H \\ Br\end{array}\right. + 2\,H_2O = Br\,H + A\left\{\begin{array}{l}H_3 \\ H \\ Br\end{array}\right. + A\left\{\begin{array}{l}(C_n\,\overline{H_{2n-2}\,Br}\,O)' \\ (C_n\,\overline{H_{2n-2}\,Br\,O})'. \\ H\end{array}\right.$$

(2) *Principes de chimie* de M. Naquet, 2e édit., II, 420.

Les carbylamines sont des bases énergiques se combinant plus facilement et plus intimement aux hydracides que ne le font leurs isomères, ce qui se conçoit, car elles sont, elles, d'un type ammoniacal très accusé. Leur nom rappelle leur formule $A \left\{ \begin{matrix} C'' \\ R' \end{matrix} \right.$, formule dans laquelle C est diatomique (capacité de saturation dont il se contente souvent).

Les carbylamines ont été encore appelées d'un nom suggéré à M. Gautier par M. Berthelot (*B.*, 2e sem. 67, p. 396), du nom de *formionitriles composés :* nous allons bientôt signaler les produits fournis par leur hydratation, et ils nous démontreront qu'elles représentent, en effet, des formiates de monamines primaires privés de toute leur eau :

$$\underbrace{\left. \begin{matrix} (CHO)' \\ \overline{AH_3\,(CH_3)'} \end{matrix} \right\} O}_{\text{Formiate de méthylamine.}} = 2\,H_2\,O + \underbrace{A \left\{ \begin{matrix} C'' \\ (CH_3)' \end{matrix} \right.}_{\text{Méthylcarbylamine ou methylformionitrile.}}.$$

$$\underbrace{\left. \begin{matrix} (CHO)' \\ \overline{AH_3\,(C_2\,H_5)'} \end{matrix} \right\} O}_{\text{Formiate d'éthylamine.}} = 2\,H_2\,O + \underbrace{A \left\{ \begin{matrix} C'' \\ (C_2\,H_5)' \end{matrix} \right.}_{\text{Éthylcarbylamine ou éthylformionitrile.}}.$$

(*C*) ***Différences entre les Nitriles et les Carbylamines :***

1° Agents qui opèrent le plus facilement l'hydratation :

Les Nitriles s'hydratent surtout par les alcalis.	Les Carbylamines s'hydratent surtout par les acides.

2° Produits fournis par cette hydratation quand elle est complète :

Les Nitriles donnent, comme produit constant, l'ammoniaque, et, comme produit variable, l'acide monatomique de la Famille, — acide qui reste combiné avec l'alcali qu'on a employé pour hydrater, — qui reste combiné avec son congénère l'ammoniaque, si l'eau	Les Carbylamines ou Formionitriles composés donnent, comme produit constant, l'acide formique, et, comme produit variable, la monamine primaire de la Famille, — monamine qui reste combinée avec l'acide qu'on a employé pour hydrater, — qui reste

elle-même a pu servir de réactif :

$$A(C_n H_{2n-1})'' + 2H_2O = \frac{(C_n H_{2n-1} O)'}{(AH_4)'} \Big\} O.$$

combinée avec son congénère l'acide formique, si l'eau elle-même a pu servir de réactif (1) :

$$A \left\{ \begin{matrix} C'' \\ (C_n H_{2n+1})' \end{matrix} \right. + 2H_2O = \frac{(CHO)'}{[AH_3 (C_n H_{2n+1})']'} \Big\} O.$$

3° Nombre de temps que présente l'hydratation (2) :

Deux seulement chez les nitriles, savoir :

1er *temps*, formation de l'amide :

Trois chez les carbylamines, savoir :

1er *temps*, formation d'un produit spécial qui est une carbylurée composée (3). Ex. :

$$\underbrace{2A \left\{ \begin{matrix} C'' \\ (C_6 H_5)' \end{matrix} \right.}_{\text{Phényl-carbylamine.}} + 2H_2O = \underbrace{CH_2 O_2}_{\text{Acide formique.}} + \underbrace{A_2 \left\{ \begin{matrix} C'' \\ (C_6 H_5)'_2 \\ H_2 \end{matrix} \right.}_{\text{Diphényl-carbyldiamine (4).}}$$

2e *temps*, formation de la formiamide composée (5). Même ex. (suite) :

(1) Toutefois, la méthyl et l'éthylcarbylamines font partiellement exception : alors que, par large hydratation, une partie de ces bases se change en acide formique et monamine primaire de la Famille, une autre portion, sans doute par suite de métamérie, fournit, comme les nitriles, AH_3 et acide monatomique de la Famille. (*Mon. sc.*, 68, p. 134; art. de M. Naquet)

(2) *Mon. sc.*, 68, p. 133 (art. de M. Naquet).

(3) *Diphénylcarbylurée* dans l'ex. choisi : voir, plus loin, la 8e différence.

(4) Appelée par son auteur, M. Hofmann, *méthényl-diphényl-diamine*, sans doute parce que le savant chimiste la considère comme $A_2 \left\{ \begin{matrix} (CH)''' \\ (C_6 H_5)'_2 \\ H \end{matrix} \right.$.

(5) Si on veut s'arrêter plus sûrement à ce deuxième temps, n'avoir qu'accessoirement les produits du troisième, — il faut hydrater, et par un alcali, — non la carbylamine elle-même, mais son chlorhydrate :

$$A^v \left\{ \begin{matrix} C'' \\ (C_n H_{2n+1})' \\ H \\ Cl \end{matrix} \right. + HKO = KCl + A''' \left\{ \begin{matrix} (CHO)' \\ (C_n H_{2n+1})' \\ H \end{matrix} \right. .$$

$$\underbrace{A\,(C_n H_{2n-1})''' + H_2O}_{\text{Nitrile.}} = \underbrace{A \left\{ \begin{matrix} (C_n H_{2n-1}O)' \\ H_2 \end{matrix} \right.}_{\text{Amide.}}$$

$$\underbrace{A_2 \left\{ \begin{matrix} C'' \\ (C_6 H_5)'_2 \\ H_2 \end{matrix} \right.}_{\text{Diphényl-carbyldiamine.}} + H_2O = \underbrace{A \left\{ \begin{matrix} (CHO)' \\ (C_6 H_5)' \\ H \end{matrix} \right.}_{\text{Phényl-formamide. ou Formanilide.}} + \underbrace{A \left\{ \begin{matrix} (C_6 H_5)' \\ H_2 \end{matrix} \right.}_{\text{Aniline.}}$$

2ᵉ *temps*, formation de l'acide monatomique et de l'ammoniaque :

$$\underbrace{A \left\{ \begin{matrix} (C_n H_{2n-1}O)' \\ H_2 \end{matrix} \right.}_{\text{Amide.}} + H_2O = \underbrace{\left. \begin{matrix} (C_n H_{2n-1}O)' \\ H \end{matrix} \right\} O}_{\text{Acide monatomique.}} + \underbrace{AH_3}_{\text{Ammoniaque.}}$$

3ᵉ *temps*, formation de l'acide formique et de la monamine primaire. Même ex. (s^te) :

$$\underbrace{A \left\{ \begin{matrix} (CHO)' \\ (C_6 H_5)' \\ H \end{matrix} \right.}_{\text{Formanilide.}} + H_2O = \underbrace{\left. \begin{matrix} (CHO)' \\ H \end{matrix} \right\} O}_{\text{Acide formique.}} + \underbrace{A \left\{ \begin{matrix} (C_6 H_5)' \\ H_2 \end{matrix} \right.}_{\text{Aniline.}}$$

4° Point d'ébullition :

Les carbylamines bouillent un peu plus tôt que leurs isomères.

5° Facilité d'oxydation :

L'ébullition des Nitriles avec AO_3H ou avec Ag_2O ne les altère pas.

Les Carbylamines s'oxydent avec la plus grande facilité, à ce point même que, versées sur Ag_2O sec, elles donnent souvent lieu à une explosion [1].

6° Conduite vis à vis des cyanures métalliques :

Les Nitriles ne se combinent pas avec eux.

Les Carbylamines forment avec eux, avec Cy Ag notamment, des combinaisons cristallines [2].

(1) M. Gautier, *C.-r.*, 19 oct. 68, p. 804. Et pourtant, chose bizarre! les carbylamines ne sont pas oxydables par PbO_2.

(2) C'est même leur combinaison avec Cy Ag qu'on obtient d'abord quand on les prépare par la réaction-Meyer (*B.*, 2ᵉ sem. 67, p. 283). Cette combinaison, qui a la composition d'un cyanure double d'Ag et de radical alcoo-

7° Conduite vis à vis des iodures alcooliques :

Les Nitriles ne se combinent pas avec eux.	Les Carbylamines, se comportant en cela comme les Amines alcooliques, se combinent avec eux pour former des Iodures de Carbylammoniums.

8° Conduite vis à vis des Ammoniaques :

Aucun ouvrage ne dit que les Ammoniaques aient action sur les Nitriles, — Nitriles qui ne sont pas d'un type ammoniacal très accusé.	Mais les Ammoniaques, étant sans conteste du même type que les Carbylamines, se combinent avec elles [1] pour former ces Carbyldiamines ou Carbylurées composées dont la formation représente le premier temps de l'hydratation graduée des Carbylamines. Nous justifierons § II le deuxième des noms donnés à ces diamines.

(*D*) *L'acide cyanhydrique est-il un nitrile* $\left.\begin{matrix}(CA)'\\H\end{matrix}\right\} = A\,(CH)^{\bullet}$ *ou une Carbylamine* $A\left\{\begin{matrix}C''\\H\end{matrix}\right.$? — Il est l'un et l'autre :

1° Il se prépare, en effet, à la façon des nitriles, soit par déshydratation du formiate d'ammoniaque ou de la formiamide, soit par la distillation avec CyK du bisulfate de potasse $HKSO_4$ (qui est l'alcoolsulfonate de la condensation C_0), — et, d'autre part, à l'instar des Carbylamines, il a été obtenu

Par M. Gautier, à l'aide de l'action (procédé de M. Meyer) de CyAg sur IH (qui est l'iodure alcoolique de la condensation C_0),

Par M. Hofmann, à l'aide du traitement, à chaud, de AH_3 (monamine primaire de la condensation C_0) par le chloroforme, au sein de la potasse alcoolique ;

lique, étant traitée par Cy K, fournit du cyanure double d'Ag et de K, d'une part, et, d'autre part, un corps qui a la composition d'un cyanure de radical alcoolique et qui est la carbylamine qu'on voulait préparer.

(1) M. Hofmann, *B.*, 2e sem. 67, p. 284.

2° Il est à peu près indifféremment hydraté par les acides et par les alcalis, et, dans cette circonstance, il fournit à la fois le produit constant (AH_3) de l'hydratation des Nitriles et le produit constant (CH_2O_2) de l'hydratation des Carbylamines. En s'adressant aux combinaisons chloroïdhydriques de l'acide prussique, découvertes par MM. Gal et Gautier, on réussirait probablement assez bien (voir note 5 de la page 124) à arrêter l'hydratation à moitié, ce qui donnerait la formiamide simple $A\left\{\begin{matrix}(CHO)'\\H_2\end{matrix}\right.$; mais cette formiamide doit être indifféremment obtenue (voir p. 124 et 125) avec $A\,(CH)^{\bullet}$ ou avec $A\left\{\begin{matrix}C''\\H\end{matrix}\right.$.

Ces remarques suffisent à établir que l'acide prussique est le premier terme de chacune des deux séries homologues; comme le fait remarquer M. Gal [1], c'est sa préparation et son hydratation seules qui auraient pu trancher la question en donnant des résultats exclusifs; or elles fournissent, l'une et l'autre, des résultats convenant à chacune des deux constitutions. Quand bien même la facilité d'oxydation et la conduite vis à vis des cyanures, des éthers iodhydriques et des ammoniaques, rapprocheraient plus particulièrement l'acide cyanhydrique de l'une des deux séries, ce corps n'en serait pas moins apte, selon les cas, à jouer indifféremment les deux rôles.

(*E*) *Sous-séries distinctes dans la Série des Carbylamines.* — Le radical monatomique des Carbylamines pouvant offrir deux structures différentes dès la condensation C_3, il était naturel d'admettre, dans la Famille propylique, l'existence de deux carbylamines isomériques :

Propylcarbylamine $A\left\{\begin{matrix}C''\\(CH_2-CH_2-CH_3)'\end{matrix}\right.$, et Isopropylcarbylamine $A\left\{\begin{matrix}C''\\(CH_3-CH-CH_3)'\end{matrix}\right.$.

M. Gautier, en effet, traitant l'iodure d'isopropyle par $2\,Cy\,Ag$, a obtenu (*C.-r.*, 5 oct. 68, p. 723) du cyanure double d'Ag et d'isopropyle qui, traité par Cy K, a fourni le cyanure double

[1] *C.-r.*, janv. 68, p. 48.

d'argent et de potassium et de l'*isopropylcarbylamine.* Cette carbylamine, la première de la condensation C_3 qui ait été obtenue, est moins hydratable par l'eau Cl H que celles à 1 ou 2 C; mais une $\frac{1}{2}$ hydratation la transforme en une formiamide (qui doit être l'isopropylique), et une hydratation entière la transforme en acide formique et en *isopropylamine,* ce qui justifie la constitution exprimée par son nom. L'isopropylamine, obtenue ainsi pour la première fois, et, à cause de cela, étudiée libre et en combinaison, diffère de la propylamine, — obtenue (M. Mendius) par hydrogénation du propionitrile, — par le point d'ébullition et par les caractères du chlorhydrate; — elle diffère, du reste, aussi, grandement, par le point d'ébullition par exemple, de son autre isomère la triméthylamine.

Ainsi, à côté de l'isomérie de premier ordre qui existe entre les nitriles ou cyanures alcooliques et les formionitriles composés ou carbylamines, — il convient d'admettre, dans ces derniers composés, une isomérie de second ordre tenant à la structure du radical monatomique.

§ II. *Cyanates alcooliques et Carbimides composées.*

DIFFÉRENCES :

Cyanétholines $\left.\begin{matrix}(CA)'\\R'\end{matrix}\right\}O$.	Carbimides composées $A\left\{\begin{matrix}(CO)''\\R'\end{matrix}\right.$.
— S'obtiennent (M. Cloëz) par Cl Cy et alcools potassés.	— S'obtiennent (M. Wurtz) par sulfovinate et cyanate de potasse.
— Ne réagissent pas, que nous sachions, sur les ammoniaques.	— Donnent, par combinaison avec les ammoniaques, des carbamides composées ou urées.
— Se dédoublent, par hydratation, d'une part, en alcool, et, d'autre part, en acide cyanique, qu'on reconnaît aux	— Se dédoublent, par hydratation, d'une part, en CO_2, et, d'autre part, en monamine primaire, qui, souvent et par

produits de dédoublement spéciaux (CO_2 et AH_3) que lui fait fournir la potasse employée pour opérer la saponification de l'éther cyanique.

réaction immédiate sur la carbimide non encore altérée, produit une urée dialcoolique.

— Nous avons déjà vu (p. 12 et 13) que les cyanétholines ne se combinent pas avec XλH, mais donnent avec lui un éther chloroïdhydrique et de l'acide cyanique (se condensant aussitôt en acide cyanurique).

— Nous avons déjà vu (p. 12 et 13) que les carbimides composées (faux éthers cyaniques) se combinent avec les hydracides.

On se rappelle aisément la plupart de ces différences en considérant les Cyanétholines comme des oxynitriles, c'est à dire comme des nitriles passés du type $\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}$ au type $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$, et les Carbimides composées comme des oxycarbylamines, c'est à dire comme des carbylamines à radical diatomique oxydé (à radical *carbonyle* au lieu de radical *carbone*).

— Les Carbylamines n'étant que des Carbimides désoxydées, leurs combinaisons ammoniacales seront des carbamides ou urées désoxydées, c'est à dire des Urées ayant pour radical diatomique le carbone au lieu du carbonyle : voilà pourquoi ces composés sont appelés *carbylurées*. Ainsi

la carbylurée $A_2\left\{\begin{matrix}C''\\(C_nH_{2n+1})'\\H_3\end{matrix}\right.$ correspond à l'urée $A_2\left\{\begin{matrix}(CO)''\\(C_nH_{2n+1})'\\H_3\end{matrix}\right.$,

la carbylurée $A_2\left\{\begin{matrix}C''\\(C_nH_{2n+1})'\\(C_{n'}H_{2n'+1})'\\H_2\end{matrix}\right.$ correspond à l'urée $A_2\left\{\begin{matrix}(CO)''\\(C_nH_{2n+1})'\\(C_{n'}H_{2n'+1})'\\H_2\end{matrix}\right.$,

etc. Et on a trouvé que, chez les carbylurées comme chez les urées, on peut remplacer les radicaux alcooliques ordinaires par tous autres radicaux monatomiques positifs ou négatifs.

— L'opinion qui consiste à considérer les Carbimides composées comme des Oxycarbylamines ne repose pas seulement

sur l'existence des Carbylurées : elle est encorc justifiée par l'oxydation des carbylamines, oxydation que Ag_2O ou son carbonate effectue trop énergiquement, ce qui force à employer HgO dans la plupart des cas. Cette oxydation, en effet, par fixation d'un O, fournit toujours un peu de la carbimide correspondante ([1]). Mais on n'en trouve que peu, parce que cette carbimide se trimérise facilement en cyanurate alcoolique, — parce que, d'autre part, l'intervention de 2O fournit une alcalamide formylique qui s'unit, avec ou sans élimination de CO, soit avec la carbimide, soit avec son trimère, soit avec la carbylamine non encore altérée. Reconnaître la carbimide au milieu de tous ces produits que la théorie permettait d'entrevoir, était chose difficile : M. Gautier l'a fait cependant ([2]), et son travail a pour résultat, non-seulement de confirmer une théorie remarquable, mais encore de donner une nouvelle différence entre les Carbimides composées et leurs isomères (ces derniers n'étant pas préparables dans les mêmes conditions).

— Nous ne terminerons pas sans faire remarquer que l'acide cyanique se rapproche plus des Carbimides composées que des Cyanétholines : les produits qu'il donne par hydratation, sa réaction uréipare sur les ammoniaques, sa combinaison avec Cl H (M. Wœhler), portent à le considérer plutôt comme $A \left\{ \begin{matrix} (CO)'' \\ H \end{matrix} \right.$ que comme $\left. \begin{matrix} (CA)' \\ H \end{matrix} \right\} O$.

([1]) La méthylcarbimide $A \left\{ \begin{matrix} (CO)'' \\ (CH_3)' \end{matrix} \right.$, produite dans l'oxydation ménagée de la méthylcarbylamine $A \left\{ \begin{matrix} C'' \\ (CH_3)' \end{matrix} \right.$ (la première effectuée), a été caractérisée non seulement par son point d'ébullition et son odeur (vive, irritante, des plus pénibles), mais encore par sa transformation en diméthylurée sous l'influence de l'eau :

$$\underbrace{2\,A \left\{ \begin{matrix} (CO'' \\ (CH_3)' \end{matrix} \right.}_{\text{Méthylcarbimide.}} + H_2O = \underbrace{(CO)''O}_{\text{Ac. carbonique.}} + \underbrace{A_2 \left\{ \begin{matrix} (CO)'' \\ (CH_3)'_2 \\ H_2 \end{matrix} \right.}_{\text{Diméthylurée.}}$$

([2]) *C.-r.*, 19 oct. 68, p. 804.

§ III. — *Sulfocyanates alcooliques et Essences de Moutarde.*

M. Henry [1] prépare les Éthers sulfocyaniques par l'action, sous chaleur et pression, des éthers iodhydriques sur le sulfocyanate de potasse : $\left.\begin{matrix}(CA)'\\K\end{matrix}\right\} S + IR' = \left.\begin{matrix}(CA)'\\R'\end{matrix}\right\} S + IK$.

— Passons maintenant aux Sulfocarbimides composées ou Essences de Moutarde.

Il y a vingt ans, M. Hofmann, par CS_2 sur aniline, obtint une sulfocarbanilide qui était la ***sulfocarbamide diphénylique*** ou ***diphényl-urée sulfurée.*** Ce produit, par P_2O_5, fut scindé en aniline et en un corps ayant la formule du sulfocyanate de phényle, mais possédant une odeur d'essence de Moutarde noire et fixant, comme elle, les ammoniaques, d'où le nom d'***Huile de moutarde phénylique*** que M. Hofmann donna à ce dérivé.

Généralisant aujourd'hui ce procédé et l'appliquant, par exemple, à la Famille éthylique, M. Hofmann (*C.-r.*, janv. 68, p. 132) prépare l'essence de moutarde de cette Famille par des réactions analogues :

$$1^o \quad \underbrace{2A\left\{\begin{matrix}(C_2H_5)'\\H\\H\end{matrix}\right.}_{\text{Éthylamine.}} + \underbrace{(CS)''S}_{\text{Sulfure de carbone.}} = \underbrace{A\left\{\begin{matrix}[CS.S(\overline{AH_3[C_2H_5]'})']'\\(C_2H_5)'\\H\end{matrix}\right.}_{\text{Éthylsulfocarbamate d'éthylamine.}}$$

2° Il faut chauffer ce composé pour avoir la ***diéthylsulfocarbamide*** ou ***urée diéthylique sulfurée :***

$$\underbrace{A\left\{\begin{matrix}[CS.S(\overline{AH_3[C_2H_5]'})']'\\(C_2H_5)'\\H\end{matrix}\right.}_{\text{Éthylsulfocarbamate d'éthylamine.}} = SH_2 + \underbrace{A_2\left\{\begin{matrix}(CS)''\\(C_2H_5)'_2\\H_2\end{matrix}\right.}_{\text{Diéthyl-urée sulfurée.}}$$

(1) *Revue des cours scientifiques,* 1er août 68, p. 567. — Ce procédé est de M. Schlagdenhauffen ; mais M. Henry a démontré que ce sont bien les sulfocyanates alcooliques qu'il fournit.

3° Et maintenant par $P_2 O_5$ on a la monamine de la Série + le produit cherché :

$$\underbrace{A_2 \left\{ \begin{matrix} (CS)'' \\ (C_2 H_5)'_2 \\ H_2 \end{matrix} \right.}_{\text{Diéthylsulfocarbamide.}} = \underbrace{A \left\{ \begin{matrix} (C_2 H_5)' \\ H_2 \end{matrix} \right.}_{\text{Éthylamine fixée par acide phosphorique.}} + \underbrace{A \left\{ \begin{matrix} (CS)'' \\ (C_2 H_5)' \end{matrix} \right.}_{\text{Huile de moutarde éthylique.}} .$$

On pourrait penser que l'acide éthylsulfocarbamique libéré se scinderait en SH_2 et essence de moutarde éthylique. Il n'en est pas ainsi (*C.-r.*, 9 nov. 68, p. 925) : cet acide, chauffé, se dédouble en ses deux composants (éthylamine et CS_2).

Mais les éthylsulfocarbamates métalliques subissent facilement la transformation à laquelle se refuse l'acide libre :

$$A \left\{ \begin{matrix} (CS.\,S\Delta)' \\ (C_2 H_5)' \\ H \end{matrix} \right. = \left. \begin{matrix} H \\ \Delta \end{matrix} \right\} S + A \left\{ \begin{matrix} (CS)'' \\ (C_2 H_5)' \end{matrix} \right. .$$

Or, ces éthylsulfocarbamates s'obtiènnent facilement par double décomposition entre celui d'éthylamine et un sel métallique. Le sublimé corrosif, dont l'excès se combine au chlorhydrate d'éthylamine produit pour former un composé insoluble, convient particulièrement. On peut ensuite, en traitant par un alcali fixe le résidu de la préparation de l'essence de moutarde éthylique (liqueur et précipité), avoir l'éthylamine de cette liqueur, qui est la moitié de celle qu'on avait employée, et la faire servir encore.

La diéthylamine pourrait être employée au lieu de l'éthylamine : elle donnerait du diéthylsulfocarbamate de diéthylamine, et on pourrait réavoir la moitié aussi de la base employée. Au lieu d'un sulfhydrate, l'essence de moutarde éthylique serait alors accompagnée d'un mercaptide $\left. \begin{matrix} (C_2 H_5)' \\ \Delta \end{matrix} \right\} S$.

La triéthylamine se combine aussi avec CS_2, mais le composé obtenu ne donne pas ensuite d'essence de moutarde.

Au lieu d'éthylamine pure, on peut employer très bien le mélange de bases plus ou moins éthylées que donne la distillation

avec alcalis d'un mélange d'iodure d'éthyle et d'AH_3 au sein du solvant-alcool.

Par ce procédé, qui peut être reproduit dans chacune des familles, M. Hofmann a préparé, en outre de l'essence de moutarde éthylique, la méthylique, l'amylique. Mais, pour celles de la Série aromatique, il n'avait pas le choix entre deux procédés : il a dû suivre celui qui lui avait déjà donné l'huile de moutarde phénylique, c'est à dire l'emploi final de $P_2 O_5$ au lieu de l'emploi des sulfocarbamates métalliques organo-substitués. Ont été préparées par ce moyen : 1° l'*essence de moutarde toluylique,* provenant de la toluidine ou toluol amidé dans le noyau phénylique; 2° son isomère, l'*essence de moutarde benzylique,* provenant de la benzylamine ou toluol amidé dans son chaînon méthylique.

Les Essences de moutarde de la série grasse (éthylique, méthylique, amylique) ont une odeur irritante plus ou moins analogue à celle de l'essence de moutarde proprement dite. Il en est de même de l'essence phénylique. Mais les deux essences aromatiques de la condensation C_7 diffèrent des autres sur ce point : l'odeur de la *toluylique* rappelle d'une manière frappante celle de l'essence d'anis, et celle de la *benzylique* est tellement analogue à l'odeur du cresson qu'il y a lieu d'examiner à ce point de vue l'essence naturelle de cette dernière plante.

M. Hofmann se livre ensuite à des considérations sur la constitution théorique des deux groupes isomères, qu'il considère comme des *métamères obtenus par trois corps réagissant entre eux, deux à deux, dans un ordre différent.* Ces trois corps sont : un alcool, CS_2 et AH_3. Si de l'association des molécules de ces trois corps on retranche $H_2 O$ et $H_2 S$, on a une formule brute représentant à la fois l'essence de moutarde et le sulfocyanate de la famille. Seulement, pour la production de l'essence de moutarde, on voit réagir d'abord l'alcool et l'ammoniaque, qui, par divers agents, arrivent à éliminer $H_2 O$ et à donner la monamine primaire de la famille, monamine sur laquelle réagit ensuite CS_2 en dégageant $H_2 S$; — tandis que, pour la genèse

du sulfocyanate, on voit réagir d'abord CS_2 et AH_3, qui dégagent H_2S et donnent l'acide sulfocyanique, acide sur lequel réagit ensuite l'alcool en éliminant H_2O.

Si nous voyons, par exemple, l'essence de moutarde éthylique résulter du conflit de $H_5C_2AH_2$ avec SCS par élimination de H_2S, n'est-il pas évident qu'elle est $H_5C_2-A=C=S$ ou $A\left\{\begin{matrix}(C_2H_5)'\\(CS)''\end{matrix}\right.$? Si nous voyons le sulfocyanate d'éthyle résulter du conflit de $H_5C_2.OH$ avec HSCA par élimination de OH_2, n'est-il pas évident qu'il est $H_5C_2-S-C\equiv A$ ou $S\left\{\begin{matrix}(C_2H_5)'\\(CA)'\end{matrix}\right.$?

Cette constitution qu'il est conduit à attribuer aux deux métamères d'après leur genèse, rattachant les essences de moutarde au type AH_3 et les sulfocyanates alcooliques au type sulf-hydrique, — M. Hofmann la justifie (*C.-r.,* 16 nov. 68, p. 976) par les réactions comparatives suivantes :

(*a*) ***Par H naissant (Zn' + 2 ClH),*** — 1° les Essences de moutarde donnent deux réactions parallèles : dans l'une (la plus constante), la molécule se coupe au double-bras qui unit A à C, et il se forme, par H_2 qui se fixe à gauche, la monamine primaire de la Famille, et, par H_2 qui se fixe à droite, la sulfaldéhyde méthylique; dans l'autre, la coupure a lieu au double bras qui unit C à S, et il se forme, par 2 H_2 dont 3 H se fixent sur C, la méthylmonamine (monamine secondaire) de la Famille [1], alors que S se dégage à l'état de SH_2 [2]; — 2° les

[1] Quand c'est l'essence de moutarde ordinaire qu'on hydrogène, au lieu de la méthylallylamine, on a ses éléments surhydrogénés (l'allylamine et le gaz des marais).

[2] De même que l'acide Cy H (nous l'avons déjà vu) participe de la constitution des cyanures alcooliques et des carbylamines, — l'acide sulfocyanique participe de la constitution $H-S-C\equiv A$ des sulfocyanates alcooliques et de celle $H-A=C=S$ des essences de moutarde : M. Hofmann a trouvé que, par H naissant, cet acide fournit en effet des composés HSH (ac. sulfhydrique) et HCA (ac. Cy H, dévoilé par son dérivé hydrogéné la méthylamine) qui sont d'accord avec la première constitution, et des composés HAH_2 (ammoniaque) et H_2CS (sulfaldéhyde méthylique) qui sont d'accord avec la seconde.

Sulfocyanates alcooliques donnent aussi deux réactions parallèles : dans l'une (la principale), la molécule se coupe au bras qui unit S au C du Cy, et il se forme, par 1 H qui se fixe à gauche, le mercaptan de la Famille, et, par 1 H qui se fixe à droite, de l'acide Cy H, qui ne tarde pas, par 2 H_2 de plus, à devenir méthylamine $A\overline{(CH_3)'H_2}$; dans l'autre, deux molécules interviennent, dont chacune se fracture en quatre morceaux indiqués par la constitution ci-dessus (radical monatomique, S, C et A); les deux radicaux monatomiques, réunis par 1 S, forment le sulféther de la Famille, et l'autre S, les 2 C et les 2 A sont surhydrogénés séparément, donnant

$$SH_2 + 2\,CH_4 + 2\,AH_3.$$

(*b*) *Par long chauffage avec l'eau en tubes scellés,* — 1° les Essences de moutarde donnent, par coupure de leur molécule à chaque double-bras, la monamine primaire de la Famille (exigeant H_2 pour se compléter), de l'acide CO_2 (exigeant O_2) et SH_2 (exigeant les H_2 complémentaires de deux molécules d'eau) [1]; — 2° les Sulfocyanates alcooliques donnent, par *fracture comminutive* de deux de leurs molécules, le sulféther de la Famille (utilisant un des 2 S et n'employant aucun des éléments de l'eau), SH_2 (par l'autre S prenant H_2 à l'eau), 2 CO_2 (par les 2 C prenant les 4O de 4 H_2O) et 2 AH_3 (par les 2 A prenant les 3 H_2 complémentaires de 4 H_2O) [2].

(*c*) *Par les acides XλH ou SO_4H_2 étendus,* — les réactions présentées par les deux isomères sont les mêmes que par l'eau;

(1) M. Hofmann admet deux temps dans la réaction : 1er temps (intervention de la première molécule d'eau), coupure à la double chaîne de l'A et du C, et fixation des H_2 à gauche et de l'O à droite; — 2e temps (intervention de la deuxième molécule d'eau), décomposition de l'oxysulfure de carbone OCS (qu'on sait être peu stable) en OCO et H_2S.

(2) M. Hofmann admet deux temps dans la réaction : 1er temps (intervention de la première molécule d'eau considérée comme n'agissant que sur une seule molécule de sulfocyanate), coupure à la chaîne qui unit l'S au C du Cy, et fixation d'un H à gauche (après quoi deux molécules du mercaptan produit se dédoublent en sulféther et SH_2) et de l'oxhydryle à droite; — 2e temps (intervention de la deuxième molécule d'eau), décomposition de l'acide cyanique OCAH en OCO et H_2AH.

seulement elles sont facilitées, sans doute, par la tendance qu'a l'acide à se combiner avec la monamine dans un cas, avec l'AH_3 dans l'autre. Avec l'essence de moutarde allylique, à côté de l'allylamine (base normale), il se produit, par exception, une seconde base liquide à point d'ébullition très élevé et donnant un chloroplatinate amorphe, réaction concomitante [1] dont M. Hofmann n'a pu jusqu'ici donner une interprétation suffisante.

(*d*) ***Par Br H concentré,*** — 1° les Essences de Moutarde [2] donnent un monobrômhydrate, — tandis que 2° les Sulfocyanates alcooliques fournissent un dibrômhydrate.

(*e*) ***Par $SO_4 H_2$ concentré,*** — 1° les Essences de moutarde voient s'arrêter à moitié chemin les transformations qu'elles éprouvent sous l'influence de l'eau, ce qui justifie les deux temps admis dans ce dernier cas par M. Hofmann : il se fait, par l'intervention d'un seul $H_2 O$, la monamine primaire de la famille [3] et de l'oxysulfure de carbone [4]; — 2° les Sulfocyanates alcooliques, ainsi que l'ont montré MM. Schmitt et Glutz, voient aussi s'arrêter en chemin, mais aux $\frac{3}{4}$ du chemin, les

[1] Qui se produit sans doute avec l'eau seule, mais doit être alors bien moins marquée.

[2] M. Henry, *Revue des cours scient.*, 1er août 68, p. 568.

[3] Il n'existe même pas de meilleur moyen de préparer l'allylamine que de traiter l'essence de moutarde proprement dite par $SO_4 H_2$ et de distiller ensuite avec de la soude caustique le sulfate d'allylamine formé.

[4] Les essences de moutarde de la Série aromatique donnent lieu à des réactions semblables, sauf cette particularité que la base, au lieu de rester dans le résidu à l'état de sulfate $[SO_2 \left\{ \begin{matrix} OH\overline{AH_2 (C_6 H_5)'} \\ OH\overline{AH_2 (C_6 H_5)'} \end{matrix} \right.$ par ex. dans la Famille phénylique], s'y trouve à l'état de sulfamidate $A \left\{ \begin{matrix} (HSO_3)' \\ (C_6 H_5)' \\ H \end{matrix} \right.$. — Les diamides à radical $(CS)''$ se comportent comme les monamides correspondantes :

$$\underbrace{A_2 \left\{ \begin{matrix} (CS)'' \\ (C_6 H_5)'_2 \\ H_2 \end{matrix} \right.}_{\text{Sulfo-carbamide diphénylique.}} + 2 H_2 SO_4 = \underbrace{2 A \left\{ \begin{matrix} (HSO_3)' \\ (C_6 H_5)' \\ H \end{matrix} \right.}_{\text{Sulfamidate de phényle.}} + H_2 O + CSO ;$$

et, s'il y a excès de $SO_4 H_2$, cet excès empêche la molécule d'eau séparée de réagir sur l'oxysulfure de carbone.

transformations qu'ils éprouvent sous l'influence de l'eau : en effet,—dans un premier temps, par coupure d'une molécule entre l'S et le C de Cy et d'une autre entre le C et l'A de Cy et par fixation d'un O sur les deux moitiés de gauche, ils donnent un éther qui, dans la condensation C_2, est un isomère $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\} S_2\,CO$ du xanthate éthylique, alors que le C et les 2 A qui restent à droite, par fixation des 2 O et des 3 H_2 complétant 3 H_2O, donnent 1 CO_2 et 2 AH_3, — et, dans un second temps, par le quatrième H_2O, une partie de l'éther $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\} S.SCO$ se scinde en sulféther $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\} S$ et SCO qui se divise à son tour en SH_2 et OCO, alors qu'une autre partie de l'éther $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\} S_2.\,CO$ se scinde en deux mercaptans (utilisant les H_2) et CO_2 (utilisant l'O).

(*f*) *Par acide nitrique,* — 1° les Essences de moutarde se coupent à chacune de leurs deux doubles chaînes, donnant la monamine primaire de la Famille, CO_2 et SO_4H_2 [1]; — 2° les Sulfocyanates alcooliques, comme l'a montré M. Muspratt, par coupure s'effectuant comme à l'ordinaire entre l'S et le C de Cy et par fixation d'un H et de 3O sur le groupe ainsi détaché à gauche, donnent un des deux acides étholsulfiniques $H_5C_2(HSO_3)'$.

Cette même coupure habituelle des sulfocyanates alcooliques entre l'S et le C de Cy, a lieu *sous l'influence du sodium :* il se produit, par deux molécules du corps traité, du bisulfure de radical monatomique (d'éthyle, par ex.) $\left.\begin{matrix}H_5C_2\\H_5C_2\end{matrix}\right\} S_2$ par soudure des deux fragments de gauche, et 2 Cy Na par les 2 CA constituant les deux fragments de droite.

(*g*) Ajoutons enfin que — 1° les Sulfocarbimides composées $A\left\{\begin{matrix}(CS)''\\R'\end{matrix}\right.$ forment, avec les ammoniaques, des Sulf-urées ou

[1] Pour la monamine primaire et CO_2, les deux oxhydryles de 2 $(AO_2.\,OH)$ suffisent, AO_2 se dégageant. Deux nouveaux $AO_2.\,OH$ sont nécessaires pour faire $SO_2\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$ avec S, — 2 AO se dégageant.

Sulfo-carbamides $A_2 \left\{ \begin{matrix} (CS)'' \\ H_4 \end{matrix} \right.$ plus ou moins composées par organo-substitution, de même que leurs sœurs, les Carbimides composées, donnent, en semblable circonstance, des Urées $A_2 \left\{ \begin{matrix} (CO)'' \\ H_4 \end{matrix} \right.$ plus ou moins organo-substituées, — tandis que 2° les Sulfo-cyanates alcooliques $\left. \begin{matrix} (CA)' \\ R' \end{matrix} \right\} S$ ne se combinent pas avec les ammoniaques.

M. le D[r] Bulk a aidé l'illustre professeur de Berlin dans les remarquables recherches dont nous venons d'exposer les résultats.

— Il nous paraît utile de rappeler ici que M. Jeanjean, dans sa Thèse de Doctorat ès Sciences présentée à la Faculté de Montpellier, s'est occupé aussi des Sulfocarbimides composées. A l'époque où cette thèse a été soutenue (1865) et bien qu'on sût l'isomérie de la cyanétholine avec le corps qu'on considérait comme le véritable éther cyanique, on ne connaissait pas d'une manière positive l'existence de Séries parallèles de Cyanates alcooliques et de Carbimides composées, on devait donc encore moins soupçonner celle des deux Séries sulfurées correspondantes. Aussi M. Jeanjean se croyait-il en présence de Sulfocyanates; mais il avait affaire en réalité à des Essences de moutarde, puisque ses produits se combinent avec l'ammoniaque sèche pour former des Urées sulfurées.

Ce point établi, nous pouvons ajouter à l'histoire des Sulfocarbimides composées deux faits principaux qui ressortent du Mémoire du professeur de l'École de pharmacie de Montpellier: 1° les Essences de moutarde se préparent par distillation d'un mélange de sulfovinate et de sulfocyanate (1), comme leurs sœurs les Carbimides composées s'obtiennent par distillation d'un mélange de sulfovinate et de cyanate; 2° les Essences de moutarde fixent SH_2 en se changeant en acide organo-sulfocarbamique correspondant; exemple :

(1) Procédé indiqué par M. Cahours pour ces corps quand il les croyait des Éthers sulfocyaniques.

$$\underbrace{A \left\{ \begin{matrix} (CS)'' \\ (C_2 H_5)' \end{matrix} \right.}_{\text{Sulfocarbimide éthylique.}} + SH_2 = \underbrace{A \left\{ \begin{matrix} (CS.SH)' \\ (C_2 H_5)' \\ H \end{matrix} \right.}_{\text{Acide éthylsulfocarbamique.}} .$$

Art. 4. — Série chinolique.

— On sait que les deux principales bases contenues dans le goudron de houille, l'aniline $C_6 H_7 A$, et le leukol, quinoléine ou chinoline, $C_9 H_7 A$, sont les types d'homologues supérieurs qui les accompagnent ici et dans la distillation des os.

M. Greville Williams (¹) a ajouté des termes élevés à la Série chinolique, les séparant les uns des autres : 1° par distillations fractionnées; 2° par fractionnement des précipités donnés par $Pt\,Cl_4$ dans leurs chlorhydrates, fractionnement suivi d'une libération de la base du chloroplatinate (par la chaux), jusqu'à constance du point d'ébullition de chaque base.

Ce travail porte à huit le nombre des alcaloïdes composant cette Série chinolique :

Chinoline, quinoléine ou leukol.	$C_9 H_7 A$.
Lépidine.	$C_{10} H_9 A$.
Cryptidine, dispoline (*an* idem ?)	$C_{11} H_{11} A$.
Tétrahyroline.	$C_{12} H_{13} A$.
Pentahyroline	$C_{13} H_{15} A$.
Isoline.	$C_{14} H_{17} A$.
Ettidine	$C_{15} H_{19} A$.
Vallidine	$C_{16} H_{21} A$.

Art. 5. — Séries des Narcotines et des Méconines : Homologues inférieurs de la narcotine et de la méconine, obtenus par l'action de XλH sur ces corps.

MM. Matthiessen et Foster (²) ont enlevé, par XλH, un, deux ou trois atomes de CH_2 à la narcotine de l'opium $C_{22} H_{23} AO_7$ et obtenu par conséquent

(¹) *Revue Nicklès*, 68, p. 32.
(²) *Bull. Soc. ch.*, juill. 68, p. 52.

$C_{21} H_{21} AO_7$, $C_{20} H_{19} AO_7$, $C_{19} H_{17} AO_7$.

Il faut 1 XλH pour avoir le 1er produit et on a 1 CH_3 Xλ.
Il faut 2 XλH pour avoir le 2e produit et on a 2 CH_3 Xλ.
Il faut 3 XλH pour avoir le 3e produit et on a 3 CH_3 Xλ.

L'action a lieu à chaud : elle doit être courte et on peut employer Cl H pour avoir le premier produit; elle doit être longue (huit jours) et on peut employer ClH pour avoir le deuxième; on doit employer IH pour avoir le troisième.

Les auteurs appellent l'homologue le plus inférieur, $C_{19} H_{17} AO_7$, narcotine normale ou (par abrév.) *nor-narcotine* [1]; $C_{20} H_{19} AO_7$ est alors la *méthylnornarcotine*, $C_{21} H_{21} AO_7$ la *diméthylnornarcotine*,— et la narcotine de l'opium $C_{22} H_{23} AO_7$ ou narcotine ord. est la triméthylnornarcotine.

Cette constitution méthylique de la narcotine a été retrouvée dans des dérivés de cette base, dans l'acide opianique par exemple, acide monobasique $C_{10} H_{10} O_5$ provenant (en compagnie d'autres corps) de l'oxydation de la narcotine. XλH enlève 1 CH_2 à ce corps pour donner son homologue inférieur en même temps que du chloroïdure de méthyle. Cet homologue inférieur $C_9 H_8 O_5$ est un acide nouveau, monobasique comme son générateur. MM. Matthiessen et Foster, par une conséquence logique de la nomenclature adoptée par eux pour les quatre narcotines, appellent cet homologue inférieur $C_9 H_8 O_5$ *acide opianique normal ou nor-opianique*, donnant à $C_{10} H_{10} O_5$ (ac. opianique ordinaire) le nom d'acide méthylnoropianique.

Un autre dérivé-par-oxydation de la narcotine est l'acide hémipinique $C_{10} H_{10} O_6$. Traité par XλH, celui-ci ne donne pas seulement du chloroïdure de méthyle, il dégage encore 1 CO_2. Si l'action est peu prolongée, on a par 1 XλH :

$$C_{10} H_{10} O_6 - CO_2 - CH_2 = C_8 H_8 O_4;$$

si on fait agir ClH pendant longtemps ou si on le remplace par IH, on a alors : $C_{10} H_{10} O_6 - CO_2 - 2 CH_2 = C_7 H_6 O_4$. Voici les

[1] *Orthonarcotine* serait plus euphonique.

noms donnés à ces deux dérivés : $C_7 H_6 O_4$, ayant la formule de l'acide gallique moins un atome d'O, a été appelé *acide hypogallique,* et $C_8 H_8 O_4$ est alors l'*acide méthylhypogallique.*

Cette constitution méthylique de la narcotine, on la retrouve encore dans ce corps ternaire neutre, appelé *méconine,* mais fonctionnant parfois à la manière d'un acide faible, qui existe aussi dans l'opium. La méconine $C_{10} H_{10} O_4$, traitée à 100° par Cl H, perd 1 CH_2 et devient $C_9 H_8 O_4$, et, longtemps traitée par IH, elle perd 2 CH_2 et donne $C_8 H_6 O_4$. Ce dernier corps est la *norméconine;* son premier homologue, la méthylnorméconine ou *acide méthylnorméconique* (1); alors que la méconine ordinaire est de la diméthylnorméconine.

Art. 6. — Série des Névrines.

M. Liebreich (2) a trouvé en abondance dans le cerveau et dans les nerfs un corps cristallisable, phosphoré, jouant d'après lui un rôle physiologique important dans l'action nerveuse, qu'il nomme *protagon.* Ce corps a été depuis rencontré dans le sang, — dans les œufs, où, selon des recherches de MM. Diakonow (3) et Parke (4), il serait accompagné d'un autre produit plus riche en P, — dans le lait (5), et dans d'autres organes solides que le système nerveux (foie, par exemple).

Sous l'influence de l'eau de Ba O concentrée, le protagon, qui, d'après cela, est un glycoside, se divise (6) en cinq corps : glycose, acides gras, glycérine et acide phosphorique (provenant sans doute du dédoublement spécial d'acide phosphoglycérique), enfin une base que M. Liebreich a appelée *névrine.* D'après les

(1) Mais le premier nom vaut mieux, parce qu'il évite toute confusion avec l'*acide méconique* vrai, $C_7 H_4 O_7$ (tribasique), qui existe dans l'opium combiné avec divers alcaloïdes.

(2) *Revue des cours sc.,* 1er déc. 67 à 30 nov. 68, p. 648.

(3) *B.,* sept. et oct. 68, p. 306.

(4) *B.,* sept. et oct. 68, p. 310, 311.

(5) M. Tolmatscheff, *B.,* sept. et oct. 68, p. 307.

(6) MM. Liebreich et Baeyer, *B.,* sept. et oct. 68, p. 306, 307.

recherches de M. Dybkowsky (1), la névrine est identique avec la *choline,* partie de la bile soluble (avec matières grasses et acide sarkolactique) dans l'alcool et dans l'éther; en d'autres termes, la névrine existe dans la bile, sans doute par suite d'un dédoublement du protagon opéré par l'alcali de la bile ou par les réactifs du chimiste. D'après les recherches de MM. Claus et Keesé (2), la névrine serait aussi identique avec la *sincaline,* base provenant du dédoublement (en acide sinapique et sincaline) qu'opère l'ébullition d'une solution aqueuse de sinapine (3).

M. Baeyer (4) a démontré que la névrine est une base oxyéthylénique : si, pour abréger, nous appelons *oxéthyle* le groupe *hydroxéthylène* qui a la même composition brute OC_2H_5 et la même atomicité, la névrine, comme l'analyse et diverses réactions le prouvent, est de l'*hydrate d'oxéthyltriméthylammonium.*

M. Wurtz (5) a réussi, en effet, à opérer la synthèse de la névrine en faisant réagir, par long chauffage en tubes scellés, la chlorhydrine du glycol (qu'on peut considérer comme chlorure d'oxéthyle) sur la triméthylamine :

$$\underbrace{(C_2H_4.OH)'\,Cl}_{\text{Glycol monochlorhydrique (chlorure d'oxéthyle).}} + \underbrace{A^{v}\,(CH_3)'_3}_{\text{Triméthylamine.}} = \underbrace{A^{v}\left\{\begin{matrix}(C_2H_4.OH)'\\(CH_3)'_3\\Cl\end{matrix}\right.}_{\text{Chlorure d'oxéthytriméthylammonium.}}.$$

Les cristaux incolores du chlorure obtenu, décomposés par AgHO, deviennent hydrate, et cet hydrate (névrine) reste sous la forme d'un liquide sirupeux.

M. Wurtz (6) a établi la parfaite identité de cette névrine artificielle avec la névrine naturelle du cerveau : 1° il y a identité entre le chlorure de triméthyloxéthylammonium et le chlorhy-

(1) *B.,* 2e sem. 67, p. 59.
(2) *B.,* 1er sem. 68, p. 242.
(3) La moutarde blanche contient la sinapine à l'état de sulfocyanhydrate.
(4) *B.,* 2e sem. 67, p. 57; *B.,* 1er sem. 68, p. 241.
(5) *Mon. sc.,* 68, p. 135 (art. de M. Naquet).
(6) *C.-r.,* 20 avril 68, p. 772.

drate de névrine obtenu par sursaturation ClH du produit de la saponification barytique du protagon (1) ; — 2° le chlorure de triméthyloxéthylammonium forme, avec la solution d'or, le précipité jaune pur, cristallin, mais cristallisant bien mieux dans l'eau bouillante, qui est caractéristique du chlorhydrate de névrine, et les deux chloraurates ont absolument la même forme ; — 3° il y a identité entre le chloroplatinate de névrine artificielle et celui de la névrine naturelle ; — 4° M. Baeyer a constaté que, par IH en présence de P amorphe, le chlorure est changé en iodure et le groupe méthyle en iodéthyle :

$$\underbrace{A^{v}\left\{\begin{array}{l}(CH_3)'_3\\(C_2H_4.OH)'\\Cl\end{array}\right.}_{\text{Chlorure de triméthyl-oxéthylammonium.}} + 2\,IH = Cl\,H + H_2O + \underbrace{A^{v}\left\{\begin{array}{l}(CH_3)'_3\\(C_2H_4\,I)'\\I\end{array}\right.}_{\text{Iodure de triméthyl-iodéthylammonium.}};$$

un changement pareil a lieu avec le chlorhydrate de névrine artificielle ; — 5° l'iodure obtenu dans la réaction ci-dessus, par ébullition avec Ag_2O, élimine IH de son iodéthyle qui devient *vinyle* et remplace l'I négatif par l'oxhydryle :

$$\underbrace{A^{v}\left\{\begin{array}{l}(CH_3)'_3\\(C_2H_4\,I)'\\I\end{array}\right.}_{\text{Iodure de triméthyl-iodéthylammonium.}} + Ag_2O = 2\,Ag\,I + \underbrace{A^{v}\left\{\begin{array}{l}(CH_3)'_3\\(C_2H_3)'\\(OH)'\end{array}\right.}_{\text{Hydrate de triméthyl-vinylammonium.}}.$$

l'iodure artificiel se comporte tout à fait de même ; — 6° si on sature par Cl H l'hydrate dont nous venons de parler et si on traite par $Au\,Cl_3$, on a un précipité jaune cristallin de chloraurate de triméthylvinylammonium $A^{v}\left\{\begin{array}{l}(CH_3)'_3\\(C_2H_3)'\\(Au\,Cl_4)'\end{array}\right.$; idem avec l'hydrate provenant de l'iodure artificiel ; — 7° la solution de

(1) Pour purifier le chlorhydrate ainsi obtenu, on le précipite à l'état de chloraurate qu'on fait cristalliser dans eau distillée bouillante, après quoi on traite ce chloraurate par SH_2, on filtre pour séparer le sulfure d'or et on évapore.

névrine libre, concentrée, donne, par distillation, triméthylamine et glycol (¹); la névrine artificielle se comporte tout à fait de même.

La névrine forme souche, et c'est ce qui justifie le titre et la place de cet article : M. Wurtz a obtenu son homologue supérieur en traitant, en tubes scellés, le glycol monochlorhydrique par la triéthylamine :

$$\underbrace{(C_2H_4.OH)'Cl}_{\text{Chlorure d'oxéthyle.}} + \underbrace{A^{v}(C_2H_5)'_3}_{\text{Triéthylamine.}} = \underbrace{A^{v}\left\{\begin{matrix}(C_2H_5)'_3\\(C_2H_4.OH)'\\Cl\end{matrix}\right.}_{\text{Chlorure de triéthyloxéthylammonium (chlorhydrate de la névrine éthylique, Nob.).}}$$

Art. 7. — Urées à radicaux négatifs.

§ Ier. — M. Jazukowitsch (*B.*, 2e sem. 68, p. 252) a préparé le chlorure de chloracétyle $\left.\begin{matrix}C_2\overline{H_2ClO}\\Cl\end{matrix}\right\}$ en faisant passer un courant de chlore dans du chlorure d'acétyle tenant un peu d'iode en dissolution. Ce chlorure, agissant sur l'urée, élimine 1 Cl H et produit la *chloracétyl-urée* $A_2\left\{\begin{matrix}(CO)''\\(C_2\overline{H_2ClO})'\\H_3\end{matrix}\right.$.

§ II. — L'oxamide pouvant être théoriquement considérée

(¹) Rien de plus simple à concevoir, car, une fois les 3 $(CH_3)'$ séparés avec A, il reste juste de quoi faire un hydrate d'éthylène $C_2H_4.(OH)'_2$. Mais $C_2H_4.OH$, au lieu de s'adjoindre toujours l'oxhydryle qui sature la cinquième atomicité de A, se dédouble aussi avec lui en oxyde d'éthylène $C_2H_4.O$ et OH_2. M. Wurtz a contaté la présence, dans le produit aqueux condensé, du premier de ces corps. Il y a trouvé aussi de la névrine, et, comme l'analogie empêche d'admettre une distillation de cette base sans décomposition, il a dû rechercher à quelle réaction secondaire elle devait être attribuée. C'est à l'action de l'oxyde d'éthylène sur la triméthylamine, comme il l'a prouvé en opérant à froid la synthèse de la névrine avec ces deux produits de sa propre distillation :

$$\underbrace{A(CH_3)'_3}_{\text{Triméthylamine.}} + \underbrace{C_2H_4.O}_{\text{Oxyde d'éthylène.}} + H_2O = \underbrace{A\,\overline{(CH_3)'_3\,(C_2H_4.OH)'\,(OH)'}}_{\text{Hydrate de triméthyloxéthylammonium.}}$$

comme de la formylurée, MM. Scheitz, Marsh et Geuther [1], ont essayé de la produire par l'action de l'anhydride formique sur l'urée : $\left.\begin{matrix}(CHO)'\\(CHO)'\end{matrix}\right\}O + CA_2H_4O = \left.\begin{matrix}(CHO)'\\H\end{matrix}\right\}O + CA_2\overline{H_3(CHO)'}O$.
Mais ils n'ont eu qu'un métamère : la *formylurée,* que la soude caustique n'altère pas à froid, mais décompose à chaud avec dégagement d'AH_3 et que l'ébullition dans l'eau fait revenir à ses deux générateurs.

L'oxamide et la formylurée ($C_2A_2H_4O_2$ en formule brute) pouvant être considérés comme produits par l'addition de l'acide cyanique CAHO à la formamide CAH_3O, MM. Scheitz, Marsh et Geuther ont cherché à obtenir l'une ou l'autre par cette addition; mais ils n'ont eu ni l'une ni l'autre; il s'est fait beaucoup du polymère (à condensation inconnue) de l'acide cyanique qu'on appelle *cyamélide,* pendant qu'une autre portion des produits s'est décomposée en fournissant CyH entre autres corps.

Les auteurs ont ajouté quelques faits de plus à l'histoire des propriétés de l'oxamide; ils ont constaté notamment sa transformation en oxalate d'ammoniaque par l'eau provenant du dédoublement de l'acide formique à chaud, sa transformation par H naissant en glycolate acide d'ammoniaque, sa combinaison avec Cu O par addition (combinaison qu'on obtient en chauffant un mélange de solution d'oxamide et d'acétate de cuivre, et qui avait été déjà signalée par M. Toussaint).

La formation de la formylurée a conduit les auteurs à essayer, par un procédé semblable, celle de l'*acétylurée* de M. Zinin, celle de la *benzoylurée.* Ils ont réussi; mais, en général, il faut chauffer lentement et modérément le mélange d'anhydride et d'urée, un chauffage prompt et fort faisant par trop prédominer la formation (par polymérie) d'acide cyanurique.

Art. 8. — Urées condensées ou Polyurées.

M. Hugo Schiff (*B.,* avril 68, p. 323) nomme *Urées conden-*

[1] *Bull. Soc. ch.,* déc. 68, p. 458.

sées une série de composés dans lesquels plusieurs molécules d'urée (ou carbamide) $(CO)'' \left\{ \begin{matrix} AH_2 \\ AH_2 \end{matrix} \right.$ sont rivées par des radicaux diatomiques d'aldéhydes tels que l'éthylidène et les analogues de la série aromatique.

On obtient les termes inférieurs par action d'aldéhydes sur teinture d'urée, — les termes supérieurs par action d'aldéhydes (éliminant O) ou d'alcools (éliminant H_2O) sur les termes inférieurs.

Les Polyurées ou Urées condensées se dédoublent par l'eau bouillante en leurs générateurs immédiats : aldéhyde et urée.

L'auteur a préparé les Polyurées valériques, œnanthiques, benzoïques. Voici, par exemple, les œnanthiques :

$$\begin{matrix} (CO)' \left\{ \begin{matrix} AH_2 \\ AH \end{matrix} \right. \\ (CO)' \left\{ \begin{matrix} AH \\ AH_2 \end{matrix} \right. \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} A \\ A \end{matrix}} \right\} (C_7H_{14})',$$

Diurée œnanthique.

$$\begin{matrix} (CO)' \left\{ \begin{matrix} AH_2 \\ AH \end{matrix} \right. \\ (CO)' \left\{ \begin{matrix} AH \\ AH \end{matrix} \right. \\ (CO)' \left\{ \begin{matrix} AH \\ AH_2 \end{matrix} \right. \end{matrix} \begin{matrix} (C_7H_{14})' \\ (C_7H_{14})' \end{matrix},$$

Triurée diœnanthique.

$$\begin{matrix} (CO)' \left\{ \begin{matrix} AH_2 \\ AH \end{matrix} \right. \\ (CO)' \left\{ \begin{matrix} AH \\ AH \end{matrix} \right. \\ (CO)' \left\{ \begin{matrix} AH \\ AH \end{matrix} \right. \\ (CO)' \left\{ \begin{matrix} AH \\ AH_2 \end{matrix} \right. \end{matrix} \begin{matrix} (C_7H_{14})' \\ (C_7H_{14})' \\ (C_7H_{14})' \end{matrix},$$

Tétrurée triœnanthique.

hexurée pentœnanthique, etc.

Toutefois, la tétrurée triœnanthique est obtenue par œnanthol sur diurée dont deux molécules sont par lui soudées ; de même, l'hexurée pentœnanthique provient d'œnanthol sur triurée diœnanthique dont deux molécules sont par lui soudées.

Les Polyurées œnanthiques ont l'aspect corné, surtout à partir de la tétrurée : elles se gonflent dans l'eau et dans l'alcool, prenant alors l'aspect d'albumine coagulée. De sorte que ces expériences mettent peut-être bien sur la voie de la reproduction artificielle de la kératine ou épidermose.

Les Urées condensées ne sont pas les premiers produits dans lesquels on voie l'éthylidène et ses homologues souder deux amides entre elles en remplaçant un H de chacun des deux amidogènes-voisins de ces deux amides. Car l'auteur considère

la combinaison découverte par MM. Berthelot et Péan de Saint Gilles dans l'action du Cy sur C_2H_4O, comme étant de la dioxamide éthylidénique :

$$\begin{array}{l} (C_2O_2)' \left\{ \begin{array}{l} AH_2 \\ AH \end{array} \right. \\ (C_2O_2)' \left\{ \begin{array}{l} AH \\ AH_2 \end{array} \right. \end{array} \Big\} (C_2H_4)'.$$

Les aldéhydes de la Série aromatique, les aldéhydes des alcools absolument ou relativement saturés qui sont substituées, et les aldéhydes des alcools non saturés, peuvent (*C.-r,* 17 août 68, p. 455, 456) former aussi des polyurées, soit simples, soit mixtes. Exemples de ces dernières :

Tétrurée benzodiœnanthique :

$$\begin{array}{ll} (CO)' \left\{ \begin{array}{l} AH_2 \\ AH \end{array} \right. & \\ & (C_7H_{14})' \\ (CO)' \left\{ \begin{array}{l} AH \\ AH \end{array} \right. & \\ & (C_7H_6)', \\ (CO)' \left\{ \begin{array}{l} AH \\ AH \end{array} \right. & \\ & (C_7H_{14})' \\ (CO)' \left\{ \begin{array}{l} AH \\ AH_2 \end{array} \right. & \end{array}$$

Hexurée benzotétrœnanthique :

$$\begin{array}{ll} CO.\,A_2H_3 & \{ (C_7H_{14})' \\ CO.\,A_2H_2 & \{ (C_7H_{14})' \\ CO.\,A_2H_2 & \\ & \{ (C_7H_6)'\,. \\ CO.\,A_2H_2 & \\ CO.\,A_2H_2 & \{ (C_7H_{14})' \\ CO.\,A_2H_3 & \{ (C_7H_{14})' \end{array}$$

Ex. de polyurée à aldéhyde substituée (diurée dichloracétique) :

$$\begin{array}{l} (CO)' \left\{ \begin{array}{l} AH_2 \\ AH \end{array} \right. \\ (CO)' \left\{ \begin{array}{l} AH \\ AH_2 \end{array} \right. \end{array} \Big\} (C_2\overline{H_2Cl_2})'.$$

Ex. de polyurée dont l'aldéhyde dérive d'un alcool non saturé (triurée diacrylique) :

$$\begin{array}{ll} (CO)' \left\{ \begin{array}{l} AH_2 \\ AH \end{array} \right. & \\ & (C_3H_4)' \\ (CO)' \left\{ \begin{array}{l} AH \\ AH \end{array} \right. & \\ & (C_3H_4)' \\ (CO)' \left\{ \begin{array}{l} AH \\ AH_2 \end{array} \right. & \end{array}$$

ART. 9. — Glycocolles ou Alanines.

§ Ier. — On sait que M. Gorup-Bezanez a extrait de la rate et du pancréas du bœuf, de la leucine, et un de ses homologues supérieurs qu'il a appelé assez improprement [1] *butalanine,*

[1] *Chimie médicale* de M. Wurtz, II, 373. C'est *alanine valérique* qu'il faudrait dire. (Voir, du reste, ce qui suit immédiatement.)

parce que cet homologue se décompose en partie, par distillation sèche, en butylamine et CO_2 :

$$\underbrace{C_5\,H_{11}\,AO_2}_{\text{Butalanine.}} = \underbrace{\overline{AH_2\,(C_4\,H_9)'}}_{\text{Butylamine.}} + CO_2.$$

Le même auteur a depuis (1) démontré l'identité de la butalanine avec l'*acide amidovalérique* obtenu par AH_3 sur acide bromovalérique :

$$\underbrace{C_5\,\overline{H_9\,Br}\,O_2}_{\text{Acide brômovalérique.}} + 2\,AH_3 = Br\,(AH_4)' + \underbrace{C_5\,\overline{H_9\,(AH_2)'}\,O_2}_{\text{Acide amidovalérique.}}.$$

§ II. — La *sarkosine*, comme l'uréthane et comme la lactamide, est isomère avec l'alanine, et, — plus que les deux autres, — se rapproche de cette alanine, à ce point qu'on l'a considérée comme l'homologue supérieur du glycocolle (2). De même qu'elle contracte combinaison avec ClH, — elle contracte (3) combinaison avec ClZn (4).

§ III. — Parlons maintenant de quelques réactions nouvelles et de quelques détails théoriques concernant l'acide urique, — acide bien placé ici, puisqu'on doit désormais le considérer comme un dérivé glycocollé.

— M. Strecker (*C. r.*, mars 68, p. 538), traitant l'acide urique par solution concentrée chaude d'acide iodhydrique, l'a transformé intégralement, par hydratation, en glycocolle, CO_2 et AH_3 :

$$C_5\,H_4\,A_4\,O_3 + 5\,H_2\,O + 3\,HI = C_2\,H_5\,AO_2 + 3\,CO_2 + 3\,IAH_4.$$

L'acide urique contient donc du glycocolle et peut être con-

(1) *B.*, mai 68, p. 374.
(2) *PF.*, VI, 428.
(3) M. Buliginsky, *B.*, sept. et oct. 68, p. 312.
(4) L'auteur considère sans doute le zinc comme monatomique en donnant au chloruze de zinc la formule Zn Cl et au chlorozincate de sarkosine la formule $C_3\,H_7\,AO_2$, Zn Cl.

sidéré comme du cyanurate de cette espèce de base (CO_2 et AH_3 étant les produits de tranformation, par $3H_2O$, de l'acide cyanurique) :

$$\underbrace{C_3 A_3 H_3 O_3}_{Cy_3\,O_3\,H_3.} + \underbrace{C_2 H_5 AO_2}_{\text{Glycocolle.}} = 2H_2O + \underbrace{C_5 H_4 A_4 O_3.}_{\text{Acide urique.}}$$

Ainsi l'urine des carnivores (et omnivores) contient de l'acide glycocolcyanurique (ou urique), et celle des herbivores de l'acide glycocolbenzoïque (ou hippurique).

— M. Strecker ([1]) représente la constitution de l'acide urique et de quelques-uns de ses dérivés par les formules développées que l'on trouvera dans l'expression des faits suivants :

— Trifurcation (par hydratation) de l'acide urique en $3CO_2$, $3AH_3$ et 1 glycocolle (M. Strecker) :

(Les lignes ponctuées indiquent les divers points de rupture de la chaîne fermée lors de la réaction.)

```
O   O   H2                   |H|    O2 O2            H3
                             | |    |  |      H3
C ÷ C ÷ C\        :          | |    C  C             C\
··|··     \A — C≡A + 5       |O| =         +     A .+   \A — CO.OH.
A ÷ C ÷ A/·       :          | |    C     A  A
                             |H|    |     |  |       H
H   O   H                           O2    H3 H3
```

$$C_5H_4A_4O_3 \quad + \quad 5H_2O = 3CO_2 + 3AH_3 \quad + \quad C_2H_5AO_2.$$

— Oxydation azotique de l'acide urique, le changeant en alloxane et urée :

```
O   O : H2                       O   O   O
  ·······:           H                          H       H
C — C — C\:                      C — C — C
|         : A—C≡A+ O + O =       |       |  +  A — C — A.
A — C — A/:                      A — C — A
                     H                          H   O   H
H   O   H                        H   O   H
```

$$C_5H_4A_4O_3 \quad + H_2O + O = C_4H_2A_2O_4 + CH_4A_2O.$$

([1]) *Bull. Soc. ch.*, nov. 68, p. 412.

— Les alcalis, par fixation d'eau, transforment l'alloxane en acide alloxanique :

$$\begin{array}{ccccc}
\begin{array}{c} O\ \ O\ \ O \\ C - C - C \\ \mid\ \ \ \cdots\mid\cdots \\ A - C - A \\ H\ \ O\ \ H \end{array} & + & \begin{array}{c} H \\ O \\ H \end{array} & = & \begin{array}{l} O\ \ O \\ C - C - CO.OH \\ \mid \\ A - C - A \\ H\ \ O\ \ H_2 \end{array} \\
\underbrace{\qquad\qquad}_{C_4H_3A_2O_4} & + & \underbrace{\quad}_{H_2O} & = & \underbrace{\qquad\qquad}_{C_4H_4A_2O_5}
\end{array};$$

lequel acide (à l'état de sel) est tout prêt à se dédoubler maintenant, par une action prolongée de l'alcali amenant une plus grande hydratation, en acide mésoxalique (à l'état de sel) et urée :

$$\begin{array}{ccccccc}
\begin{array}{l} O\ \ O \\ C - C - CO.OH \\ \cdots\mid\cdots \\ A - C - A \\ H\ \ O\ \ H_2 \end{array} & + & \begin{array}{c} H \\ O \\ H \end{array} & = & \begin{array}{c} O \\ HO.OC - C - CO.OH \end{array} & + & \begin{array}{c} A - C - A \\ H_2\ \ O\ \ H_2 \end{array} \\
\underbrace{\qquad\qquad}_{C_4H_4A_2O_5} & + & \underbrace{\quad}_{H_2O} & = & \underbrace{\qquad\qquad\qquad}_{C_3H_2O_5} & + & \underbrace{\qquad}_{CH_4A_2O}
\end{array}.$$

Art. 10. — Série hippurique.

Un grand nombre d'acides organiques se glycocollent en traversant l'économie, de sorte qu'il y a peut-être lieu de mettre à côté de chaque Série d'acides une Série glycocollée parallèle dont les termes seraient obtenus soit artificiellement comme nous en verrons un exemple (l'acide acéturique) à la condensation C_2, soit par l'intervention du réactif vivant comme nous en avons vu maints exemples pages 8 et 9, 41 et 42.

Parmi les termes obtenus de cette dernière façon, nous signalerons de nouveau les acides toluriques dont il est question pages 41 et 42 et dont l'un au moins est l'homologue immédiatement supérieur de l'acide hippurique, de sorte qu'il constitue le deuxième terme de la Série hippurique $C_n H_{2n-9} AO_3$.

Art. 11. — Bases musculaires.

— Les *bases musculaires* sont la xanthine, l'hypoxanthine, la guanine (surtout pancréas, aussi guano), la créatine, la créatinine.

On sait que M. Volhard a reproduit la *créatine :*

$$\underbrace{\overline{AH_2\,(CA)'}}_{\text{Cyanamide.}} + \underbrace{C_3\,H_7\,AO_2}_{\text{Sarkosine.}} = \underbrace{C_4\,H_9\,A_3\,O_2}_{\text{Créatine.}}$$

Si on remplace, dans cette réaction, la sarkosine par son homologue inférieur (le glycocolle), on a la *glycocyamine,* base artificielle obtenue ainsi par M. Strecker :

$$\underbrace{\overline{AH_2\,(CA)'}}_{\text{Cyanamide.}} + \underbrace{C_2\,H_5\,AO_2}_{\text{Glycocolle.}} = \underbrace{C_3\,H_7\,A_3\,O_2}_{\text{Glycocyamine.}}$$

L'homologie de la glycocyamine et de la créatine n'est pas seulement justifiée par le parallélisme de leur genèse, elle l'est encore par celui de leurs dérivés : la créatine, perdant $H_2\,O$ (par ClH concentré et bouillant, par ex.), devient *créatinine* $C_4\,H_7\,A_3O$; de même, la glycocyamine, perdant H_2O (si on chauffe son chlorhydrate à 160°, par exemple), devient *glycocyamidine* $C_3\,H_5\,A_3\,O$.

$Hg_2\,O$ convertit la créatine ou la créatinine en *méthyluramine* et acide CO_2. (Si on le fait agir sur la créatine, il y a, en outre, élimination d'eau) :

$$\underbrace{C_4\,H_7\,A_3\,O}_{\text{Créatinine.}} + 3O = 2\,CO_2 + \underbrace{C_2\,H_7\,A_3}_{\text{Méthyluramine.}}$$

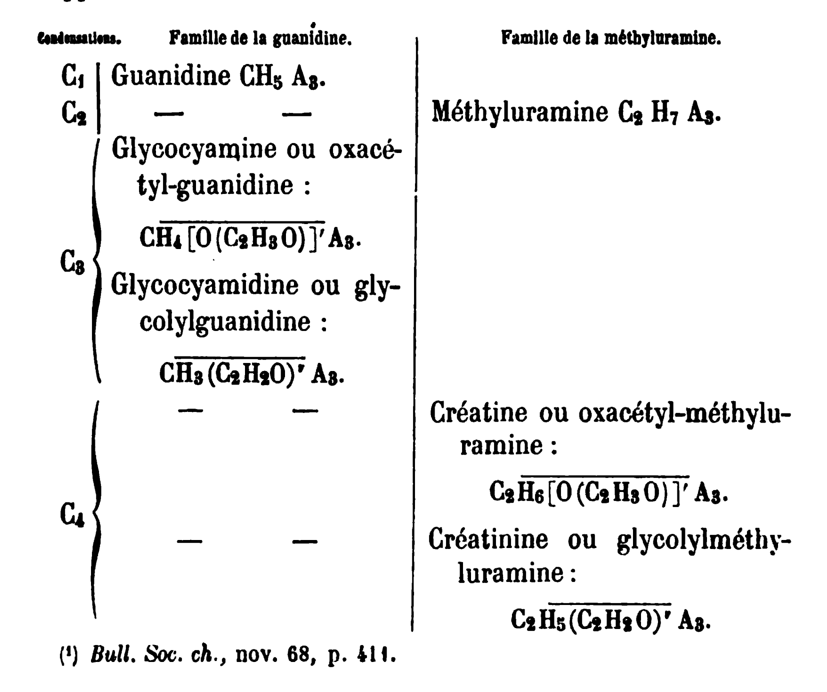
Cette méthyluramine a un homologue inférieur, la *guanidine,* $CH_5\,A_3$, dérivant de l'oxydation de la guanine (autre base musculaire), oxydation qui fournit, en outre, de l'acide parabanique (ce qui rattache les bases musculaires au groupe urique), de l'aclde CO_2 et un peu de xanthine (autre base musculaire).

La formule de cette dernière base artificielle a conduit

M. Erlenmeyer (¹) à en tenter la synthèse par cyanamide et ammoniaque : $\overline{AH_2 (CA)} + AH_3 = CH_5 A_3$. Que fallait-il faire pour cela? On prépare la cyanamide, en même temps qu'on fait du chlorhydrate d'ammoniaque, par passage de ClCy gazeux dans ammoniaque en solution éthérée ou alcoolique. Il n'y avait donc qu'à prendre les deux produits de cette réaction et à essayer d'opérer entre eux une réaction secondaire. L'auteur a constaté la présence du ***chlorhydrate de guanidine*** dans la liqueur contenant ces deux produits, après avoir chauffé quelque temps cette liqueur à 100°.

Il est probable qu'en remplaçant l'ammoniaque par la méthylamine, on obtiendrait, par réaction semblable, la ***méthyluramine*** (guanidine de la condensation C_2).

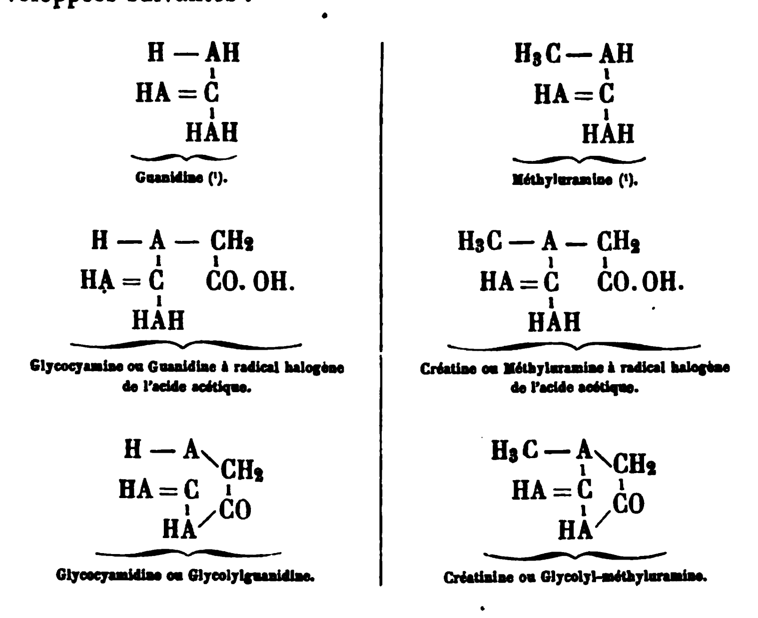
La synthèse de ces deux homologues est d'autant plus intéressante qu'on peut les considérer comme source, comme fondement de deux familles parallèles comprenant les homologues rappelés ci-dessus :



Condensations.	Famille de la guanidine.	Famille de la méthyluramine.
C_1	Guanidine $CH_5 A_3$.	
C_2	— —	Méthyluramine $C_2 H_7 A_3$.
C_3	Glycocyamine ou oxacétyl-guanidine : $\overline{CH_4 [O(C_2H_3O)]'} A_3$. Glycocyamidine ou glycolylguanidine : $\overline{CH_3 (C_2H_2O)'} A_3$.	
C_4	— —	Créatine ou oxacétyl-méthyluramine : $\overline{C_2H_6 [O(C_2H_3O)]'} A_3$.
	— —	Créatinine ou glycolylméthyluramine : $\overline{C_2H_5 (C_2H_2O)'} A_3$.

(¹) *Bull. Soc. ch.*, nov. 68, p. 411.

M. Erlenmeyer représente ces six corps par les formules développées suivantes :



Il suit de là que, dans les synthèses (plus haut rappelées) de la glycocyamine et de la créatine, la cyanamide se greffe sur l'azote du glycocolle ou de la sarkosine. La production de la glycocyamine, par exemple, peut être représentée par l'égalité à formules développées que voici :

$$\underbrace{\begin{matrix} HA - CH_2 \\ \quad\;\; | \\ H \quad CO.OH \end{matrix}}_{\text{Glycocolle.}} + \underbrace{\begin{matrix} A \equiv C \\ \;\;\; | \\ \;\;\; HAH \end{matrix}}_{\text{Cyanamide.}} = \underbrace{\begin{matrix} HA - CH_2 \\ \;\; | \qquad | \\ HA = C \quad CO.OH. \\ \;\; | \\ HAH \end{matrix}}_{\text{Glycocyamine.}}$$

(¹) La guanidine $CH_5 A_3$, à l'état de nitrate, si on la chauffe avec acide nitrique excédant (permettant la formation de deux nitrates), se dédouble, par hydratation, en urée $CH_4 A_2 O$ et AH_3. La méthyluramine $C_2 H_7 A_3$ tire son nom de ce que cette *amine* peut, théoriquement du moins, se dédoubler, par hydratation et à l'aide d'une réaction parallèle, en urée $CH_4 A_2 O$ et méthylamine $CH_5 A$.

LIVRE II.

CORPS ISOLOGUES OU CONDENSATIONS.

PROGRAMME.

CHAPITRE I. — *Condensation* C_0.
Art. 1. — Oxhydrylamine.
Art. 2. — Amides de l'acide sulfoxyphosphorique.

CHAPITRE II. — *Condensation* C_1.
Art. 1. — Famille méthylique ou formique.
Art. 2. — Famille silici-méthylique.

CHAPITRE III. — *Condensation* C_2.
Art. 1. — Famille éthylique ou acétique.
Art. 2. — Famille vinylique.

CHAPITRE IV. — *Condensation* C_3.
Art. 1. — Famille propionique.
Art. 2 — Famille allylique ou acrylique.
Art. 3. — Famille silico-propionique.

CHAPITRE V. — *Condensation* C_4. Famille butyrique.

CHAPITRE VI. — *Condensation* C_5. Famille amylique ou valérique.

CHAPITRE VII. — *Condensation* C_6.
Art. 1. — Famille caproïque.
Art. 2. — Famille phénylique.

CHAPITRE VIII.— *Condensation* C_7.
Art. 1. — Famille œnanthylique.
Art. 2. — Famille benzoïque.

CHAPITRE I.

CONDENSATION C_0.

ART. 1er. — Oxhydrylamine.

Par la réduction de l'azotate d'éthyle à l'aide de Sn et de Cl H, M. Lossen (¹) a obtenu, à l'état de chlorhydrates, de l'ammoniaque, de l'*hydroxyl ou oxhydrylamine* $A \left\{ \begin{matrix} (OH)' \\ H_2 \end{matrix} \right.$, et des bases carbonées, dont la plus abondante a pour formule brute $AC_4 H_{11} O$ et peut être considérée (l'auteur ne se prononce pas encore à ce sujet) ou comme de la *diéthyloxhydrylamine* $A \left\{ \begin{matrix} (C_2 H_5)'_2 \\ (OH)' \end{matrix} \right.$, ou comme de l'*oxéthyléthylamine* $A \left\{ \begin{matrix} (OC_2 H_5)' \\ (C_2 H_5)' \\ H \end{matrix} \right.$. Donnons-lui ce dernier nom et signalons les deux réactions successives par lesquelles l'auteur explique la formation de ces bases :

$$1^{\circ} \quad \underbrace{A^{v} \left\{ \begin{matrix} (OC_2 H_5)' \\ O''_2 \end{matrix} \right.}_{\text{Azotate d'éthyle.}} + 3 H_2 = 2 H_2 O + \underbrace{A^{v} \left\{ \begin{matrix} (OC_2 H_5)' \\ H_2 \end{matrix} \right.}_{\text{Oxéthylamine.}} ;$$

$$\text{et } 2^{\circ} \quad \underbrace{2 A \left\{ \begin{matrix} (OC_2 H_5)' \\ H_2 \end{matrix} \right.}_{\text{Oxéthylamine.}} = \underbrace{A \left\{ \begin{matrix} (OH)' \\ H_2 \end{matrix} \right.}_{\text{Oxhydrylamine.}} + \underbrace{A \left\{ \begin{matrix} (OC_2 H_5)' \\ (C_2 H_5)' \\ H \end{matrix} \right.}_{\text{Oxéthyléthylamine,}} .$$

L'auteur s'est assuré que la dissolution de Sn dans AHO_3, avec ou sans ClH, donne aussi naissance à l'oxhydrylamine : $AHO_3 + 3 H_2 = 2 H_2 O + A \left\{ \begin{matrix} (OH)' \\ H_2 \end{matrix} \right.$. Mais il n'a pas encore trouvé une méthode satisfaisante pour obtenir l'hydroxylamine à l'aide de l'acide nitrique.

(¹) *Bull. Soc. ch.*, nov. 68, p. 406.

Les divers chlorhydrates d'alcalis que donne la réduction de l'éther azotique ont été séparés comme il suit : la cristallisation a d'abord donné les chlorhydrates d'ammoniaque et d'oxhydrylamine; on a ensuite précipité l'étain des eaux-mères par la soude, reneutralisé la liqueur par l'acide oxalique, et séparé, par cristallisation dans l'alcool et triage des cristaux différents, les oxalates des divers alcaloïdes. Mais on n'a eu en assez grande quantité pour l'étudier, que l'oxalate du seul alcaloïde carburé que nous avons signalé.

On isole de leurs sels les deux bases plus haut citées, à l'aide de la potasse, mais en employant comme menstrue l'alcool ou l'éther, qu'on sépare ensuite par distillation ou évaporation. Cette évaporation doit avoir lieu dans le vide quand il s'agit de l'oxhydrylamine, parce que la chaleur la décompose en azote, protoxyde d'azote, ammoniaque et eau :

$$7\,AH_3O = A_2 + A_2O + 3\,AH_3 + 6\,H_2O.$$

M. Lossen a décrit divers sels d'oxhydrylamine et d'oxéthyléthylamine.

Les sels d'oxhydrylamine sont réducteurs : si à l'un d'eux on ajoute sel cuivrique, puis soude, on a un précipité qui se réduit aussitôt à l'état d'oxyde cuivreux. La base elle-même décolore la solution ammoniacale d'oxyde cuivrique, et donne avec le sublimé un précipité un moment jaune, mais qui ne tarde pas à se transformer en calomel; un excès d'hydroxylamine met du mercure en liberté en dégageant des gaz. Cette base réduit aussi sels d'argent et bichrômate de potasse, précipite les sels de Pb, Fe, Zn, alumine, mais non ceux de chaux ou magnésie.

L'oxéthyléthylamine donne aussi divers précipités. Avec SO_4Cu, par exemple, c'est un précipité blanc-bleuâtre, se dissolvant dans un excès de réactif avec une coloration violette que ni l'ébullition, ni la potasse, ne font disparaître.

Art. 2. — Amides de l'acide sulfoxyphosphorique.

La place de cet article est justifiée par cette considération que toutes les amides sans carbone, par conséquent toutes les amides des acides purement minéraux, appartiennent à la condensation C_0.

M. Chevrier (*C.-r.*, 13 avril 68) a étudié les amides de l'acide sulfoxyphosphorique.

Il a obtenu la *sulfotriphosphamide* en faisant absorber du gaz ammoniac au chlorosulfure de phosphore :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(PS)''' \\ Cl_3\end{matrix}\right\}}_{\text{Chlorosulfure de P.}} + 2\underbrace{\left(A_3\left\{\begin{matrix}H_3 \\ H_3 \\ H_3\end{matrix}\right.\right)}_{\text{Ammoniac}} = 3\underbrace{\left(\left.\begin{matrix}AH_4 \\ Cl\end{matrix}\right\}\right)}_{\text{Cl Am.}} + \underbrace{A_3\left\{\begin{matrix}(PS)''' \\ H_3 \\ H_3\end{matrix}\right.}_{\text{Sulfotriphosphamide.}}$$

L'eau (3 molécules) décomp.se cette amide en ammoniaque (3 molécules) et en *acide sulfoxyphosphorique* $\left.\begin{matrix}(PS)''' \\ H_3\end{matrix}\right\} O_3$ qui ne tarde pas à se détruire lui-même.

Si, au lieu de AH_3 gazeux, on emploie AH_3 dissous, on a, avec ClAm, le *sulfoxyphosphate d'ammoniaque :*

$$\left.\begin{matrix}(PS)''' \\ Cl_3\end{matrix}\right\} + 3\,AH_3 + \left.\begin{matrix}H_3 \\ (AH_4)'_3\end{matrix}\right\} O_3 = 3\,Cl\,(AH_4)' + \left.\begin{matrix}(PS)''' \\ (AH_4)'_3\end{matrix}\right\} O_3.$$

Ce sel est aussi peu stable que son acide : quand on veut le concentrer, il se transforme en acide métaphosphorique en abandonnant du soufre.

En faisant absorber de l'aniline au chlorosulfure de phosphore, on a du chlorhydrate d'aniline et de la *phénylsulfotriphosphamide* $A_3\left\{\begin{matrix}(PS)''' \\ (C_6H_5)'_3 \\ H_3\end{matrix}\right.$.

CHAPITRE II.

CONDENSATION C_1.

ART. 1er. — Famille méthylique.

Les produits de cette famille qui sont nouveaux ou sur le compte desquels nous avons à signaler des faits nouveaux, peuvent être classés ainsi qu'il suit : 1° Formène (carbure fondamental); 2° Aldéhyde (formène oxygéno-substitué); 3° Acide formique (formène oxhydrylo et oxygéno-substitué); 4° Cy H (nitrile de la famille); 5° Dambonite (sucre naturel qui est un éther méthylique); 6° Acide cyanique (carbimide); 7° Urée (carbamide); 8° Acide allophanique (carboxylurée) et son amide le Biuret; 9° Acide sulfocarbonique; 10° Éthylsulfocarbonates; 11° Oxysulfure de carbone (anhydride carbonique mi-sulfuré); 12° Acide chlorocarbonique; 13° Composés à radical triatomique (chloroforme, chlorosulfoforme, dérivé triéthylé de la glycérine méthylique théorique); 14° Amines et Carbylamines de la famille.

Nous traiterons de ces divers produits dans autant de paragraphes distincts.

§ Ier. — *Formène.* — M. Berthelot (1) a étudié l'action de l'étincelle électrique sur le gaz des marais. Il avait déjà démontré la formation de l'acétylène dans cette circonstance : $2\,CH_4 = C_2H_2 + 3\,H_2$; formation amenant une grande augmentation de volume (2), formation qui, si elle était le seul phénomène produit, devrait doubler le volume. Il avait constaté

(1) *C.-r.*, 2e sem. 68, p. 1188 (art. reproduit dans la *Revue des cours sc.*, 20 févr. 69, p. 178).

(2) La proportion produite de ce carbure augmente, comme nous le verrons condensation C_2, si on l'absorbe par le réactif cuivreux au fur et à mesure de sa production.

en même temps la décomposition du gaz en ses éléments : $CH_4 = C + 2H_2$; décomposition qui, comme le phénomène précédent, devrait aussi doubler le volume.

Or, M. Berthelot vient de démontrer que, dans l'électrisation du gaz des marais poussée à bout, le volume ne va jamais jusqu'à doubler; et il a trouvé la cause de ce phénomène : 1° dans la production de polymères de l'acétylène (benzine, par exemple), corps à vapeurs lourdes; 2° dans ce fait que le C déposé retient de l'H, comme fait tout C pyrogéné.

La découverte de ces deux faits accessoires tendrait à assimiler l'action de l'étincelle électrique à celle de la chaleur. Mais voici une différence entre la manière d'agir des deux forces physiques : un mélange d'acétylène et de six fois son volume d'H résiste à l'action de l'étincelle, tandis que, chauffé au rouge sombre dans une cloche courbe, il perd la presque totalité de son acétylène par suite de la formation de $(C_2H_2)_n$ et d'un peu d'éthylène.

§ II. — *Aldéhyde méthylique.* — M. Hofmann (1) a préparé l'*aldéhyde méthylique* CH_2O par passage sur spirale de platine rouge (lampe sans flamme) d'un courant d'air chargé de vapeurs d'esprit de bois et par condensation subséquente du produit obtenu par cette combustion incomplète. Le corps nouveau n'a pu être assez bien séparé du méthol pour être analysé; mais il réduit AO_3Ag en donnant d'abord de l'acide formique; puis, par SH_2, il fournit un composé préparé déjà par M. Aimé Girard à l'aide de l'action de H naissant sur CS_2 et qui a la composition CH_2S de la *sulfaldéhyde méthylique;* on ne peut donc douter que ce corps nouveau ne soit l'aldéhyde méthylique.

§ III. — *Synthèse de l'acide formique.* — M. Chapman (*Revue Nicklès,* 68, p. 7) pense avoir obtenu de l'acide formique en faisant bouillir du noir de fumée calciné avec du permanganate

(1) *Bull. Soc. ch.,* sept. et oct. 68, p. 251.

de potasse, acidulé par une petite quantité de $SO_4 H_2$; il explique le faible rendement par la destruction du produit par le caméléon au fur et à mesure de sa formation. M. Dupré (*B.*, janv. 68, p. 58) a eu le même acide en chauffant longtemps, à 100° et en tubes scellés, une dissolution de carbonate de potasse avec du charbon :

$$\underbrace{CK_2 O_3}_{\text{Carbonate.}} + C + H_2 O = \underbrace{2\, CHKO_2}_{\text{Formiate.}}$$

§ IV. — *Cyanure de thionyle, et Acide cyanhydrique obtenu par son ébullition avec l'eau.* (M. GAUHE, *B.*, juin 68, p. 475.)— On obtient le cyanure de thionyle par double décomposition entre le chlorure de thionyle et Cy Ag :

$$(SO)'' Cl_2 + 2\, Ag Cy = (SO)'' Cy_2 + 2\, Ag Cl.$$

La réaction a lieu à froid et est très énergique. Le cyanure obtenu est en aiguilles blanches, provoque le larmoiement et irrite la gorge.

Bouilli avec de l'eau, ce cyanure de thionyle fournit acides prussique et sulfureux :

$$(SO)'' Cy_2 + H_2 O = (SO)'' O + 2\, Cy H.$$

Bouilli avec alcalis, il donne, bien entendu, sulfite et cyanure.

§ V. — *Dambonite.* — M. Aimé Girard (*C.-r.*, 26 oct. 68, p. 820) a extrait un principe sucré remarquable du suc blanc altérable qui est emprisonné dans le caoutchouc du Gabon (Ouest de l'Afrique), caoutchouc provenant de grandes lianes indéterminées, mais qui ne sont ni des Ficus, ni des Euphorbiacées. Ce caoutchouc brut étant appelé *n'dambo* par les indigènes, M. Girard a appelé son sucre *dambonite.*

La dambonite est sucrée; mais elle ne se combine pas avec les alcalis, elle ne réduit pas le tartrate cupro-potassique, elle ne fermente pas. Elle est volatile et cristallise en fines aiguilles.

Mais ce qu'elle offre de plus extraordinaire, c'est d'être l'éther méthylique (l'homologue immédiatement supérieur, Nob.) d'un deuxième principe sucré que M. Girard a nommé *dambose,* et qui a la composition centésimale de la glycose desséchée; ce fait est prouvé par la réaction des hydracides en tubes scellés :

$$\underbrace{(C_4\,H_8\,O_3}_{\text{Dambonite.}} + X\lambda H = \underbrace{C_3\,H_6\,O_3}_{\text{Dambose.}} + \underbrace{CH_3\,X\lambda}_{\text{Chloroïdure de méthyle.}}.$$

La dambose a des rapports avec l'inosite, mais s'en distingue notamment par la propriété qu'elle a de cristalliser de sa solution aqueuse en prismes gros et anhydres. Cristaux blancs; saveur un peu moins sucrée que celle de la dambonite; non volatile; remarquable stabilité (ne commence à se décomposer qu'à sa température de fusion, c'est à dire à 230°). Broyée avec $SO_4\,H_2$, fournit *acide dambo-sulfurique* comparable à l'acide glycoso-sulfurique. Peut être, mais seulement au sein de l'alcool, combinée avec un oxyde calcoïdique. Ne fermente pas plus que la dambonite, et ne réduit pas plus qu'elle le tartrate cupropotassique. Est peut-être alcool polyatomique.

La dambose, par oxydation azotique à chaud, fournit acides oxalique et oxalhydrique; la dambonite fournit en outre de l'acide formique, nouvelle preuve de sa constitution spéciale.

§ VI. — *Acide cyanique et ses deux trimères.* — MM. Troost et Hautefeuille (*C.-r.*, 14 déc. 68, p. 1195) ont déterminé la densité liquide, la densité de vapeur et le coëfficient de dilatation absolue, de l'acide cyanique, préparé en décomposant, à la température du S bouillant (la transformation est trop lente au-dessous), l'acide cyanurique sec ou la cyamélide pure, et en condensant la vapeur qui se dégage par un froid de — 20°.

Les difficultés étaient grandes pour ces trois déterminations : aux environs de 0°, le liquide se trouble par suite de la formation de cyamélide, le volume diminue, la température s'élève, et il se produit, comme l'a indiqué M. Wöhler, de vives déto-

nations accompagnées d'éclairs, qui brisent les tubes si ceux-ci ne sont pas très grands. Il faut donc maintenir le liquide au-dessous de 0°, ne déterminer sa dilatation que depuis — 20° jusqu'à 0°. — Pour la densité de vapeur, on ne peut mettre l'acide liquide dans le ballon de M. Dumas : il s'y métamériserait. Il est vrai que, par une forte chaleur, la cyamélide reviendrait à l'état d'acide cyanique, mais ce serait à une température telle qu'il y aurait (nous l'avons déjà dit) une décomposition partielle. MM. Troost et Hautefeuille ont procédé à l'aide d'un ballon muni d'un robinet à trois voies (une pour machine pneumatique, une pour communication avec le tube à acide cyanique, une pour manomètre), ballon maintenu à la température à laquelle on veut opérer et que l'on vide et remplit de vapeur plusieurs fois avant d'y laisser cette vapeur.

Densité liquide à — 20° = 1,1558. La densité de vapeur est d'accord avec la formule Cy OH = 2 vol. Le coefficient de dilatation absolue, comme il advient pour les liquides très volatils, croît très rapidement de — 20° à 0°.

— MM. Troost et Hautefeuille ont recherché (*C.-r.*, 28 déc. 68, p. 1345) les lois de la transformation de l'acide cyanurique ordinaire et de son isomère la cyamélide ou acide cyanurique insoluble, en acide cyanique gazeux. Il y a à faire ici des rapprochements avec la vaporisation et la dissociation. La transformation commence vers 150°, et il ne faut pas observer le phénomène au-dessus de 350°, car il s'accompagne alors d'une décomposition partielle. La *tension de transformation* croît grandement avec la température ; la trifurcation moléculaire est rapide, tandis que le retour d'une tension-maxima-de-transformation à une autre par suite d'un abaissement de température est toujours plus ou moins lent. Le trimère formé lors de ce refroidissement varie avec la température de sa production : au-dessus de 150°, c'est de l'acide cyanurique ordinaire; au-dessous, c'est de la cyamélide.

§ VII. — *Urée.* — M. Basarow (*B.*, sept. et oct. 68, p. 250)

a obtenu l'*urée* (ou carbamide), par chauffage à 130°, dans des tubes scellés, du produit obtenu par passage de l'anhydride carbonique dans de l'ammoniaque sèche dissoute dans l'alcool absolu. Il a obtenu aussi des quantités notables d'urée par l'action d'une température de 130 à 140° sur le carbonate d'ammoniaque du commerce.

§ VIII. — *Constitution et Dérivés de l'acide allophanique.* — 1° *Production et constitution de l'éther allophanique.* — MM. Wilm et Wischin (*B.*, juill. 68, p. 33) ont obtenu ce corps par l'action d'une molécule d'éther chloroxycarbonique sur une molécule d'urée, les deux corps étant chauffés dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant.

L'éther chloroxycarbonique a été préparé par passage dans l'alcool absolu, du gaz obtenu en faisant circuler successivement dans deux ballons insolés à bouchons de caoutchouc, du Cl mélangé avec un léger excès de CO. On sait que l'éther qui porte ce nom a pour formule $(CO.\ C_2H_5O)\ Cl$, ce qui indique que le groupe $(CO.\ OC_2H_5)$, correspondant du reste à $(CO.\ OH)'$, est monatomique.

On peut alors représenter la formation de l'éther allophanique par

$$\underbrace{A_2\left\{\begin{matrix}(CO)''\\ H\\ H_3\end{matrix}\right.}_{\text{Urée.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}(CO.\ OC_2H_5)'\\ Cl\end{matrix}\right\}}_{\text{Éther chloroxycarbonique.}} = \left.\begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}\right\} + \underbrace{A_2\left\{\begin{matrix}(CO)''\\ (CO.\ OC_2H_5)',\\ H_3\end{matrix}\right.}_{\text{Éther allophanique.}}$$

et on voit à quelle constitution on est conduit par là pour cet éther, et, par suite, pour son acide, qui serait donc de la *carboxylurée* $A_2\left\{\begin{matrix}(CO)''\\ (CO.\ OH)'.\\ H_3\end{matrix}\right.$

M. Kolbe préfère envisager l'éther allophanique comme du carbamate d'éthyle $A\left\{\begin{matrix}(CO.\ OC_2H_5)'\\ H\\ H\end{matrix}\right.$ dans lequel un H typique

serait remplacé par le radical *uret* (¹). Dans cette hypothèse, la formation de cet éther s'expliquerait par l'égalité

$$\underbrace{A\left\{\begin{matrix}H\\(CAH_2O)'\\H\end{matrix}\right.}_{\text{Urée.}} + \underbrace{\begin{matrix}(CO.OC_2H_5)'\\Cl\end{matrix}\Big\}}_{\text{Éther chloroxycarbonique.}} = \begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\Big\} + \underbrace{A\left\{\begin{matrix}(CO.OC_2H_5)'\\(CAH_2O)'\\H\end{matrix}\right.}_{\text{Éther allophanique.}},$$

et l'acide allophanique serait de l'*acide uréto-carbamique* $A\left\{\begin{matrix}(CO.OH)'\\(CAH_2O)'\\H\end{matrix}\right.$.

2° *Constitution et production du biuret* — La place de cet article dans le paragraphe qui concerne l'acide allophanique est justifiée par cette considération que le biuret est l'amide de cet acide, c'est à dire qu'on passe de celui-ci à celui-là en remplaçant (comme c'est la règle pour la plupart des acides à 3O) l'oxhydryle par l'amidogène :

$$\text{Ac. allophanique } A_2\left\{\begin{matrix}(CO)''\\(CO.OH)'\\H_3\end{matrix}\right.;\ \text{Biuret } A_2\left\{\begin{matrix}(CO)''\\(CO.AH_2)'\\H_3\end{matrix}\right..$$

Cette théorie sur la constitution du biuret, exprimée par M. Erlenmeyer, a été justifiée par MM. Huppert et Dogiel (*B.*, juillet 68, p. 32), qui ont transformé l'éther allophanique en biuret.

D'après ces auteurs, il se produit du biuret dans la méthode de préparation de l'acide cyanurique donnée par M. Wurtz (et qui consiste dans l'action de Cl sur l'urée fondue), lorsque la température ne dépasse pas 150°. D'où nouveau procédé, consistant à ne faire agir Cl que jusqu'à consistance pâteuse de la

(¹) L'uret (CAH_2O) serait, selon M. Weltzien, le radical monatomique de l'urée considérée comme monamide (monamide primaire), et le *biuret*, dont nous allons parler, serait une monamide secondaire très facile à mettre en formule d'après son nom. On aurait dans cette hypothèse :

$$\text{Urée} = A\left\{\begin{matrix}(CAH_2O)'\\H\\H\end{matrix}\right.;\ \text{Biuret} = A\left\{\begin{matrix}(CAH_2O)'\\(CAH_2O)'\\H\end{matrix}\right..$$

(Voir, au besoin, art. *Biuret* du dictionnaire de MM. Wurtz et Cie.

masse (point de formation maxima du biuret) et à enlever ensuite (par l'acétate de plomb, qui le précipite) l'acide cyanurique concomitant. Le biuret ne différant de la double-urée que par AH_3 en moins, on comprend que Cl, s'emparant de cet AH_3 (pour produire avec lui $\frac{3}{4}$ Cl Am et $\frac{1}{4}$ A), fasse passer de la dernière au premier.

§ IX. — *Acide sulfo-carbonique.* — La formation de l'eau et celle de Cl H représentent des réactions *exothermiques*, c'est à dire produites avec dégagement de chaleur; et ces deux corps se forment par la chaleur bien avant la température de leur dissociation commençante. — La formation de CS_2 représente une réaction *endothermique*, c'est à dire produite avec absorption de chaleur, puisque la chaleur de combustion de ce composé dépasse la somme des chaleurs de combustion de ses éléments; or, M. Berthelot a trouvé [1] que CS_2 se produit par la chaleur à la température même à laquelle commence sa dissociation, de sorte qu'on n'a jamais par la chaleur ni synthèse complète de C et de S_2, ni analyse complète de CS_2.

§ X. — *Produits de la distillation sèche des éthylsulfocarbonates.* — M. Chancel a annoncé, il y a dix-huit ans, que l'éthylsulfocarbonate de potasse se dédouble par la chaleur en quintisulfure de potassium, et en une huile qui paraît identique avec l'essence d'ail, réaction qui s'exprimerait par :

$$2\,CS\left\{\begin{matrix} S(C_2H_5)' \\ SK \end{matrix}\right. = K_2S_5 + S\left\{\begin{matrix} (C_3H_5)' \\ (C_3H_5)' \end{matrix}\right. .$$

M. de Clermont (*C.-r.*, 21 déc. 68, p. 1260) ne peut pas absolument infirmer ce fait, énoncé du reste avec quelque réserve par son auteur, puisqu'il a opéré avec le sel de soude. Mais la décomposition de ce sel ne donne rien de semblable à ce qu'a avancé M. Chancel :

(1) *C.-r.*, 2e sem. 68, p. 1251 (article reproduit dans la *Revue des cours sc.*, numéro du 20 févr. 69).

La distillation sèche de l'éthylsulfocarbonate de soude donne CS_2, puis un corps sulfuré à plus haut point d'ébullition. On pourrait croire que ce corps est le sulféther ou essence d'ail éthylique d'après la réaction :

$$2\,CS\left\{\begin{matrix} S\,(C_2H_5)' \\ SNa \end{matrix}\right. = 2\,CS_2 + SNa_2 + S\left\{\begin{matrix} (C_2H_5)' \\ (C_2H_5)' \end{matrix}\right. ;$$

mais il a une toute autre composition, qui ne correspond pas à une formule simple; et c'est là un point de la science qui est encore à éclaircir.

§ XI. — *Oxysulfure de carbone.* — C'est un corps intermédiaire entre l'acide carbonique et le sulfure de carbone, corps correspondant à l'acide chlorocarbonique. Il a été étudié par MM. Than et Berthelot. (*B.*, janv. 68, p. 6; mars 68, p. 216.)

C'est un gaz deux fois plus lourd que l'air, découvert par M. Than et obtenu par SO_4H_2 étendu sur sulfocyanate de potasse :

$$2\,CASK + 2\,SO_4H_2 + 2\,H_2O = SO_4K_2 + SO_4(AH_4)'_2 + 2\,COS.$$

On en trouvera une histoire détaillée dans les *Ann. ch. et ph.*, déc. 68, p. 460 (revue des travaux étrangers par M. Wurtz).

Il est absorbé immédiatement par AH_3 liquide, ce qui le distingue très bien de la vapeur de CS_2 qui ne réagit que très lentement sur ce réactif.

— Les deux corps (COS et AH_3), secs, donnent, de suite, sur l'éprouvette, un beau composé cristallin, obtenu par combinaison directe :

$$COS + 2\,AH_3 = COSA_2H_6.$$

Ce composé — $H_2O = CSA_2H_4 = A_2\left\{\begin{matrix} (CS)'' \\ H_4 \end{matrix}\right.$: on obtient, en effet, de l'urée sulfurée en maintenant à 100°, dans un tube scellé, sa dissolution aqueuse. Ce composé — $H_2S = COA_2H_4 = A_2\left\{\begin{matrix} (CO)'' \\ H_4 \end{matrix}\right.$: on obtient, en effet, de l'urée, en maintenant sa

dissolution aqueuse en contact (à une douce chaleur) avec du carbonate de plomb (il se fait du SPb).

COS existerait dans des eaux sulfureuses de Hongrie, et ce serait à sa décomposition (qui n'est pas immédiate au contact de l'eau) que serait due l'accentuation de l'odeur sulfhydrique de ces eaux quelque temps après leur sortie de la source.

§ XII. — *Acide chlorocarbonique.* — L'importance qu'a prise le gaz phosgène $CO\,Cl_2$ comme agent de synthèse organique a fait rechercher des procédés de préparation de ce corps n'exigeant pas l'intervention de la lumière solaire. M. Schützenberger (*C. r.*, 13 avril 68) recommande le passage de CO ou CO_2 avec $C\,Cl_4$ sur de la ponce chauffée à 350° (température insuffisante pour décomposer $C\,Cl_4$ seul). La réaction est

$$2\,C\,Cl_4 + CO = CO\,Cl_2 + C_2\,Cl_6, \text{ ou } C\,Cl_4 + CO_2 = 2\,CO\,Cl_2.$$

Le produit n'est pas pur ; mais il ne contient que CO ou CO_2.

§ XIII. — *Composés à radical triatomique.* — 1° *Le chloroforme concentré s'altère* [1] sous l'influence combinée de l'air et de la lumière solaire : l'humidité favorise cette décomposition. Il se fait de l'alcool, de la liqueur des Hollandais, Cl H et surtout $CO\,Cl_2$.

Il y a eu à l'une des cliniques de Berlin deux cas de mort subite par inhalation du chloroforme; toutes précautions ayant été prises, on doit attribuer ces accidents à l'inhalation du gaz phosgène ($CO\,Cl_2$).

Donc conserver le chloroforme dans des flacons secs et bien pleins, placés dans l'obscurité. Toutefois, si le flacon est entamé, on en peut conserver le produit en l'étendant de 6 gr. d'alcool pour 500 gr. de chloroforme.

— 2° M. Hartley (*B.*, juillet 68, p. 31) a obtenu accidentel-

[1] MM. Bartscher, Schacht et Maisch : *in Revue Nicklès*, 68, p. 29.

lement le *chlorosulfoforme* dans la préparation de l'éthylène perchloré $C_2 Cl_4$. Pour débarrasser ce chlorure incomplet d'une certaine quantité de chlorure de carbone saturé C_2Cl_6, il a essayé de réduire celui-ci par deux atomes de sulf-hydrate de potasse $\left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\} S$, espérant précipiter 1 S sur les 2, dégager l'autre avec les 2 H à l'état de $H_2 S$ et enlever par les 2 K restant les 2 Cl excédants du chlorure. L'auteur ne dit pas s'il a partiellement réussi; mais, avec ou sans le résultat attendu, il a eu de fines aiguilles jaunes, à odeur désagréable, ayant la composition $\left.\begin{matrix}(C\,Cl)''\\(C\,Cl)''\end{matrix}\right\} S_2$ du sulfoforme $\left.\begin{matrix}(CH)''\\(CH)''\end{matrix}\right\} S_2$ entièrement chlorosubstitué, méritant par conséquent le nom de *chlorosulfoforme* $C_2 Cl_2 S_2$.

— 3° MM. Ladenburg et Wichelhaus (*B.*, mai 68, p. 356) ont constaté qu'une molécule de Br se dissout sans coloration dans une molécule de *glycérine méthylique triéthylée* (1) $\left.\begin{matrix}(CH)'''\\C_2 H_5\\C_2 H_5\\C_2 H_5\end{matrix}\right\} O_3$ et donne

brômure et formiate d'éthyle,
alcool et carbonate diéthylique.

Les auteurs expliquent cela par les deux réactions successives suivantes, justifiées du reste par divers dosages :

$$\left.\begin{matrix}(CH)'''\\C_2 H_5\\C_2 H_5\\C_2 H_5\end{matrix}\right\} O_3 + \left.\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right\} = \underbrace{\left.\begin{matrix}Br\\C_2 H_5\end{matrix}\right\}}_{\text{Brômure d'éthyle.}} + \left.\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\} + \underbrace{\left.\begin{matrix}(CO)''\\C_2 H_5\\C_2 H_5\end{matrix}\right\} O_2}_{\text{Carbonate diéthylique.}},$$

et

$$\left.\begin{matrix}(CH)'''\\C_2 H_5\\C_2 H_5\\C_2 H_5\end{matrix}\right\} O_3 + \left.\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2 H_5\\Br\end{matrix}\right\}}_{\text{Brômure d'éthyle.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}H\\C_2 H_5\end{matrix}\right\} O}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}(CHO)'\\C_2 H_5\end{matrix}\right\} O}_{\text{Formiate éthylique.}}.$$

(1) Corps appelé encore (et c'est le nom employé par les auteurs) *Éther formique tribasique de Kay*. Ce nom rappelle moins bien la formule.

Il y a donc eu simplification moléculaire (réduction du triple type de l'eau à un double type dans le premier cas, à deux simples types dans le second) par enlèvement d'un $C_2 H_5$ par Br dans chaque réaction.

Ce fait, établi ici pour un alcool triatomique à radicaux monatomiques substitués aux H basiques, se présente aussi chez quelques éthers (éthers carboniques acide et neutre, par exemple), dans des acides-alcools (acide éthylglycolique, par exemple).

Il représente une troisième façon d'agir des chloroïdes : on connaissait

1° Brômuration par addition;

2° Brômuration par substitution à H ou à $C_n H_{2n+1}$, avec enlèvement de cet H ou de ce $C_n H_{2n+1}$;

3° On a ici *Enlèvement de radicaux alcooliques sans substitution.*

§ XIV. — *Amines et Carbylamines.* — 1° Il y a un peu de *méthylamine* dans les produits volatils donnés par le café en torréfaction; mais la majeure partie de cette base reste en combinaison dans le café torréfié, d'où on peut l'éliminer par un alcali fixe. Cet alcali ne doit pas être trop énergique (on prendra chaux, par exemple), sans quoi il éliminerait de la méthylamine dont il aurait lui-même déterminé la formation : M. Wurtz a prouvé, en effet, que la caféine, chauffée avec potasse, donne (par H naissant produit) de la méthylamine, l'H n'étant pas assez abondant dans la caféine pour que celle-ci fournisse d'elle-même la monamine primaire de la première famille.

Comment expliquer dans l'espèce (torréfaction du café) cette production de méthylamine? Il y a bien de la potasse dans le café, mais elle n'y est pas libre. M. Personne (*C.-r.,* mars 68, p. 420) a pensé à l'acide cafétannique comme source d'H naissant. Désireux de soumettre cette pensée au contrôle de l'expérience et n'ayant pas ce tannin spécial, il a pris du tannin ordinaire,

l'a distillé avec caféine, et a obtenu, comme avec le café, un peu de méthylamine dans les produits volatils, mais beaucoup dans le résidu fixe. C'est donc à la présence du cafétannin qu'est due cette transformation de la caféine en méthylamine lors de la torréfaction.

— 2° M. Ludwig (*B.,* juill. 68, p. 32), — distillant vinasse de vin d'Autriche avec soude caustique aussi longtemps qu'ont duré les vapeurs alcalines, neutralisant par SO_4H_2 le produit distillé, séparant sulfate d'ammoniaque par alcool absolu (dans lequel il est insoluble), et redistillant la teinture avec soude pour recevoir les vapeurs dans Cl H, — a obtenu ensuite un chloroplatinate présentant la composition et les caractères de celui de triméthylamine A $(CH_3)'_3$. Ce sel, traité par potasse, dégage, du reste, une vapeur qui sent la saumure.

Selon l'auteur, la triméthylamine existerait presque constamment dans le vin et devrait être attribuée à une putréfaction partielle du ferment, putréfaction dans laquelle M. Müller a indiqué la formation de diverses bases ammoniacales (triméthylamine, éthylamine, propylamine, amylamine, caprylamine). Nicklès, dans la dernière Revue des travaux étrangers qu'il lui a été donné de faire pour le *Journal de Pharmacie,* rappelle une autre explication de la triméthylamine du vin, car la présence de cette base avait été déjà signalée dans ce liquide : la vigne emprunterait cet alcaloïde à des engrais non désinfectés, notamment à des produits de vidanges le contenant tout formé.

— 3° La *méthylcarbylamine* ou *méthylformionitrile* $A''' \left\{ \begin{matrix} C'' \\ (CH_3)' \end{matrix} \right.$ a été obtenue par M. Gautier [1] à l'aide du procédé-Meyer. C'est un liquide à odeur de P et d'artichaut à la fois, s'accompagnant d'amertume à la gorge. Il est extrêmement délétère (nausées immédiates, vertige, céphalalgie, abattement), et nous le comprenons aisément, puisque nous savons qu'il est, ainsi que son isomère, l'homologue immédiatement supérieur de l'acide prussique.

(1) *Mon. sc.,* 68, p. 134 (art. de M. Naquet).

ART. 2. — Famille silici-méthylique.

§ Ier. — Le siliciure absolument saturé de cette famille, $Si\,H_4$, étant entièrement analysé par l'étincelle voltaïque, on ne peut pas espérer sa synthèse par l'arc voltaïque (synthèse qui se fait très bien quand il s'agit de C et de H) : cette synthèse eût été possible si la décomposition opérée par l'étincelle eût été incomplète. (M. Friedel, *B.,* janv. 69, p. 2.)

§ II. — MM. Friedel et Ladenburg (*C.-r.,* mars 68, p. 539) ont préparé l'*éther silici-méthylique perchloré :* c'est un *oxychlorure de silicium* ayant pour formule $Si_2\,O\,Cl_6$, et qu'on obtient (par l'attaque de la porcelaine ou du feldspath) en faisant passer vapeur de $Si\,Cl_4$ dans tube de porcelaine rouge-blanc (avec ou sans feldspath).

Cet oxychlorure est représenté par $O \left\{ \begin{matrix} Si\,Cl_3 \\ Si\,Cl_3 \end{matrix} \right.$, qu'on peut développer ainsi $Cl\overset{Cl}{\underset{Cl}{Si}} - O - \overset{Cl}{\underset{Cl}{Si}}Cl$, car O″ est satisfait par les deux Si, et chaque Si est également satisfait par 3 Cl satellites et par rivure à l'O médian.

La justification de cette constitution se trouve dans ces faits que : 1° l'oxychlorure de silicium, en réagissant sur l'alcool absolu, fournit le disilicate héxéthylique $O \left\{ \begin{matrix} Si\,[C_2\,\overline{H_4\,(HO)}]_3 \\ Si\,[C_2\,\overline{H_4\,(HO)}]_3 \end{matrix} \right.$ de MM. Friedel et Crafts; 2° le même oxychlorure, en réagissant sur zinc-éthyle dans tube scellé, donne l'oxyde de silicium-triéthyle $O \left\{ \begin{matrix} Si\,[C_2\,H_5]'_3 \\ Si\,[C_2\,H_5]'_3 \end{matrix} \right.$.

Cette constitution étant ainsi démontrée, on peut donc appeler l'oxychlorure : *éther silicimétbylique perchloré :*

$\left. \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \right\} O,$	$\left. \begin{matrix} C\,Cl_3 \\ C\,Cl_3 \end{matrix} \right\} O,$	$\left. \begin{matrix} Si\,Cl_3 \\ Si\,Cl_3 \end{matrix} \right\} O.$
Éther méthylique.	Éther méthylique perchloré de M. Regnault.	Éther silici-méthylique perchloré de MM. Friedel et Ladenburg.

MM. Friedel et Ladenburg (*B.*, 67, p. 322) avaient déjà préparé ou reconnu dans des produits antérieurement signalés par d'autres [1] :

(*a*) Le silicichloroforme $Si\,Cl_3\,H$, correspondant au chloroforme $C\,Cl_3\,H$;

(*b*) L'éther siliciformique tribasique $\left.\begin{matrix}(Si\,HO)' \\ (C_2\,H_5)'_3\end{matrix}\right\} O_2$, correspondant à l'éther formique tribasique de M. Kay $\left.\begin{matrix}(CHO)' \\ (C_2\,H_5)'_3\end{matrix}\right\} O_2$;

(*c*) L'anhydride siliciformique $\left.\begin{matrix}(Si\,HO)' \\ (Si\,HO)'\end{matrix}\right\} O$, correspondant à l'anhydride formique (théorique) $\left.\begin{matrix}(CHO)' \\ (CHO)'\end{matrix}\right\} O$;

(*d*) L'hydrogène silicé saturé (différent du spontanément inflammable) $Si\,H_4$, correspondant au carbure saturé CH_4.

(*e*) Le nouveau travail de ces Messieurs ajoute donc un cinquième composé à cette Famille méthylique du silicium, famille qui depuis a été encore enrichie (*C.-r.*, 13 juill. 68, p. 98, et *Revue des cours sc.*, 9 mai 68, p. 364) de trois corps par M. Friedel seul. Ces trois corps sont :

(*f*) Le silici-formène periodé (Nob.) ou ***iodure de silicium***, $Si\,I_4$, que l'auteur prépare directement par vapeurs d'I qui, dans courant de CO_2, passent sur pas mal de Si chauffé au rouge (avec peu de Si, l'I non combiné domine tellement qu'on a pu croire qu'il n'y avait pas de réaction) : ce corps (octaèdres réguliers) est décomposé par l'eau en silice et IH; sa vapeur brûle à l'air avec flamme rouge et en donnant beaucoup de vapeurs d'iode.

(*g*) Le ***siliciiodoforme*** $Si\,\overline{I_3\,H}$. MM. Friedel et Ladenburg ayant trouvé que $Si\,Cl_4$ et $Si\,\overline{H\,Cl_3}$ résultent de l'action de Cl H sur Si (action étudiée pour la première fois par MM. Wöhler et Buff), M. Friedel a pensé que le corps iodé obtenu par les chimistes allemands dans l'action de IH sur Si, devait constituer un mé-

[1] Voir, au besoin, une conférence de M. Friedel sur les composés organiques du silicium dans la *Revue des cours sc.*, n° du 9 mai 68.

lange analogue. Mais, des essais préalables lui ayant démontré la faible proportion du composé hydrogéné dans ce mélange, il a cherché à l'accroître (et il y est parvenu) en opérant la réaction en présence de H. — Le siliciiodoforme, isolé, est un liquide incolore qui se comporte par l'eau comme le silicichloroforme, donnant une matière blanche hydrogénée qui doit être encore l'anhydride siliciformique.

(*h*) Le *silicimercaptan méthylique trichloré* $\left.\begin{matrix}(SiCl_3)' \\ H\end{matrix}\right\} S$ ou $Si\,\overline{Cl_3(SH)'}$, obtenu par M. I. Pierre en faisant agir au rouge SH_2 sur $SiCl_4$, et rétabli par M. Friedel dans son vrai nom et sa vraie constitution.

CHAPITRE III.

CONDENSATION C_2.

Nous diviserons ce chapitre en deux articles, dont le premier traitera des Composés saturés ou éthyliques et le second des Composés incomplets ou vinyliques.

Art. 1er. — **Famille éthylique ou acétique.**

Nous traiterons dans deux premiers paragraphes de deux sujets un peu hors cadre, intitulés : (*a*) action du chlorure de thionyle sur le zinc-éthyle ; (*b*) dérivés éthylés du trichlorure de phosphore.

Commençant ensuite par l'alcool la vraie revue des Composés éthyliques, nous signalerons la genèse de ce corps par l'éther, les produits de son oxydation manganique, et quelques particularités concernant les alcools de garance et de lichen des rennes. — L'alcool conduit naturellement au glycol : nous signalerons un nouveau procédé d'obtention de cet alcool diatomique.

A ces alcools correspondent des acides : nous ferons voir que le bibasique peut être obtenu par réduction de l'anhydride carbonique, et que, par réduction, il fournit à son tour le diatomique monobasique et le monatomique. Nous étudierons ensuite : les dérivés chloroïdés et glycocollés de l'acide monatomique; la préparation, les éthers, les amides, de l'acide-alcool et de son dimère; l'acide triatomique monobasique et ses anhydrides.

Après l'étude des alcools et des acides se range très bien celle des éthers salins : nous dirons quelques mots de l'iodate d'éthyle et de l'éther chlorosulfurique.

L'analyse a déjà démontré que le cyanogène est le nitrile oxalique : nous signalerons un travail qui arrive au même

résultat par la synthèse. Après quoi nous ferons connaître les meilleures conditions de trimérie du Cy et de trifurcation moléculaire du paracyanogène.

§ Ier. — *Action du chlorure de thionyle sur le zinc-éthyle;* (M. Gauhe, *B.*, juin 68, p. 476). — Le chlorure de thionyle réagit énergiquement à froid sur le zinc-éthyle et donne deux molécules de sulfure et une d'oxyde d'éthyle :

$$2(SO)''Cl_2 + \underbrace{3Zn(C_2H_5)_2}_{\text{Radical organo-métallique.}} = \underbrace{2S(C_2H_5)'_2}_{\text{Éther sulfhydrique.}} + \underbrace{O(C_2H_5)'_2}_{\text{Éther simple.}} + ZnO + 2ZnCl_2.$$

§ II. — M. Wichelhaus (*B.*, nov. 68, p. 396) a préparé des *Dérivés éthylés du trichlorure de phosphore,* dérivés dans lesquels le phosphore est triatomique comme il l'est dans le chlorure générateur :

Par deux molécules d'alcool $2H(OC_2H_5)'$ agissant sur une de PCl_3, il croit avoir obtenu (avec séparation de 2ClH) le *trichlorure de phosphore dioxéthylé* $P\overline{Cl(OC_2H_5)'_2}$: — et, tout naturellement, en remplaçant l'alcool par le mercaptan, il aurait eu le *trichlorure de phosphore disulféthylé* $P\overline{Cl(SC_2H_5)'_2}$. Mais l'impossibilité de distiller ces produits l'a empêché d'en affirmer absolument la composition.

Si l'on fait agir le chlore sur le mélange précédent d'alcool et de PCl_3, ce qui revient à faire agir le chlore sur le chlorure de phosphore dioxéthylé, on détruit un des oxéthyles (de l'éthyle duquel Cl s'empare pendant que son O se porte sur P) et, remplaçant cet oxéthyle détruit par un Cl, on obtient le *trichlorure de phosphoryle oxéthylé* $(PO)''' \left\{ \begin{matrix} (OC_2H_5)' \\ Cl_2 \end{matrix} \right.$, qui, traité par $2CO_2Ag_2O$ humide (agissant comme $2Ag_2O$), donne 2ClAg et *éthylphosphate d'argent* $(PO)''' \left\{ \begin{matrix} (OC_2H_5)' \\ (OAg)'_2 \end{matrix} \right.$.

Le phosphite d'éthyle $P'''(OC_2H_5)'_3$, traité par 2Cl, forme, par dislocation et chloro-substitution d'un oxéthyle, C_2H_5Cl et

$(PO)''' \left\{ \begin{matrix} (OC_2H_5)_2 \\ Cl \end{matrix} \right.$, qui, traité par CO_3Ag_2 humide, fournit du *diéthylphosphate d'argent* $(PO)''' \left\{ \begin{matrix} (OC_2H_5)'_2 \\ (OAg)' \end{matrix} \right.$.

§ III. — *Alcool : sa formation par l'éther; produits de son oxydation manganique; alcool de garance, alcool du Lichen des rennes.* — MM. Erlenmeyer et Tscheppe (*B.*, sept. et oct. 68, p. 259), chauffant longtemps en tubes scellés de l'*éther* avec de l'eau sulfurique, *ont obtenu de l'alcool.*

—MM. Chapman et Smith (*Revue Nicklès,* 68, p. 23) ont étudié l'action oxydante du permanganate de potasse sur les matières organiques, et trouvé que les produits qu'elle donne varient avec la nature acide ou alcaline du milieu : ainsi, dans une liqueur acide, l'*alcool* se transforme en aldéhyde et acide acétique, tandis qu'au lieu de ces corps, il donne de l'acide oxalique dans une liqueur alcaline. Cet acide oxalique est très stable, et le permanganate, même en présence d'un excès de potasse, ne pousse pas plus loin l'oxydation.

Ce dernier fait, qui est d'accord avec les expériences de M. Berthelot, n'a rien qui doive étonner, car l'alcalinité de la liqueur est une circonstance favorable à la conservation de l'acide oxalique : cet acide serait même tout à fait impossible dans un milieu acide, il serait oxydé en acide formique et CO_2, comme l'a prouvé M. Hempel (*Ann. ch. et ph.,* nov. 68, p. 344).

— M. Kopp a extrait du numéro de juin 68 du *Chemical News* un article anonyme sur les causes de l'odeur de l'alcool de garance (*B.*, déc. 68, p. 492). On a déjà attribué cette odeur à l'amylol et aux autres homologues, le plus souvent congénères, de l'alcool ordinaire. M. Jeanjean a cru devoir la rapporter aussi à la présence du camphre de garance $C_{10}H_{18}O$, isomère du camphre de Bornéo. D'après les nouvelles recherches, il conviendrait d'ajouter à cette liste l'éther acétique, et surtout l'aldéhyde. Mais l'importance de ces derniers corps a peut-être

été exagérée par suite du procédé employé pour les avoir : on a, en effet, recueilli les premiers produits de la distillation, en favorisant le dégagement des vapeurs par un courant d'air qui, ainsi, à chaud, sur alcool en vapeur, a bien pu produire pas mal d'aldéhyde et d'acide acétique se transformant en éther dès sa production. L'isolement de ces corps ne prouve donc pas leur présence, ou du moins leur présence en quantité notable, dans l'alcool de garance. Ce qui est plus démonstratif, c'est la très réelle amélioration qu'éprouve cet alcool par $Hg\,Na_2$, amélioration qui s'expliquerait par la transformation de l'aldéhyde en alcool et par la saponification de l'éther acétique opérée aussitôt après par la soude produite.

— M. Stenberg (*Revue Nicklès,* 68, p. 97) prépare en Suède l'alcool du lichen des rennes, *Cenomyce rangiferina;* il saccharifie par l'eau sulfurique. Cet alcool possède une saveur d'amandes.

§ IV. — On sait que Ag_2O humide remplace facilement un chloroïde par l'oxhydryle. Mais cette base, comme les alcalis, peut assez souvent être remplacée par l'eau : M. Maxwell Simpson, par exemple (*B.,* septembre et octobre 68, p. 256), *prépare le glycol* par l'action de l'eau, chauffée en vase clos, sur le *chloriodure d'éthylène* (composé qu'il prépare en soumettant l'iodure d'éthylène à l'action du chlorure d'iode). Voici l'égalité qui rend compte de cette saponification aqueuse :

$$\underbrace{(C_2H_4)''\left\{\begin{matrix}Cl\\ I\end{matrix}\right.}_{\text{Éther chlor-iodhydrique du glycol.}} + 2\left(\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O\Big) = ClH + IH + \underbrace{(C_2H_4)''\left\{\begin{matrix}OH\\ OH\end{matrix}\right.}_{\text{Glycol.}}.$$

§ V. — *Réduction de l'anhydride carbonique à l'état d'acide oxalique.* (M. Drechsel, *B.,* août 68, p. 121). — Cette réduction a été obtenue à chaud en faisant passer du CO_2 bien sec sur du Na divisé par du sable ou sur amalgame de potassium. On traite ensuite par l'eau, et la solution donne, par $Cl_2\,Ca$, un

précipité d'oxalate de chaux. La transformation aurait lieu en deux temps :

1° $CO_2 + Na_2 = C\,Na_2\,O_2$ (sodoformiate de soude);

2° $C\,Na_2\,O_2 + CO_2 = C_2\,Na_2\,O_4$ (oxalate de soude).

Mais, à défaut de preuve expérimentale (et l'auteur n'en fournit pas), pourquoi ne pas admettre le seul temps que voici : $2CO_2 + Na_2 = C_2\,Na_2\,O_4$?

§ VI. — *Réduction de l'acide oxalique en acides glycolique et acétique.* — MM. Schulze et Church ont déjà démontré que la réduction de l'acide oxalique $C_2\,H_2\,O_4$ fournit l'acide glycolique $C_2\,H_4\,O_3$; M. Church a signalé en outre, dans cette réduction, la production d'un acide « isomérique de l'acide acétique $C_2\,H_4\,O_2$. »

L'impossibilité d'expliquer l'isomérie d'un acide $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$ a sans doute déterminé M. Claus à reprendre les expériences de M. Church : quoi qu'il en soit, M. Claus (*B.*, septembre et octobre 68, p. 265) a trouvé que l'acide signalé par M. Church est l'acide acétique lui-même, et non un isomère.

§ VII. — *Dérivés chloroïdés de l'acide acétique.* — Dans les dérivés dont il va être question sont compris ceux que donne le cyanogène : Cy est un chloroïde. Nous y mettons aussi ceux que donne le sulfocyanogène.

On sait qu'il est de ces dérivés dans lesquels le corps substitué remplace l'H basique, tandis qu'il en est d'autres, isomériques avec les premiers, dans lesquels c'est un des H électronégatifs de l'acide acétique qui est remplacé par le métalloïde. Nous parlerons d'abord des premiers.

1° *Acétates de chloroïdes.* — On sait comment M. P. Schützenberger a obtenu l'acétate de chlore :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C_2\,H_3\,O)' \\ (C_2\,H_3\,O)'\end{matrix}\right\} O}_{\text{Anhydride acétique.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}Cl \\ Cl\end{matrix}\right\} O}_{\text{Gaz hypochloreux.}} = \underbrace{2\left[\left.\begin{matrix}(C_2\,H_3\,O)' \\ Cl\end{matrix}\right\} O\right]}_{\text{Acétate de chlore.}}.$$

On sait que cet acétate est décomposé par I à froid avec dégagement de Cl, mais que l'I basique est triatomique ici comme comme il l'est dans le chlorure d'iode $I^{\cdot\cdot\cdot}Cl_3$:

$$2\underbrace{\left[\begin{matrix}(C_2H_3O)' \\ Cl\end{matrix}\right\} O\Big]}_{\text{Acétate de chlore.}} + I = 3\,Cl + \underbrace{\begin{matrix}(C_2H_3O)'_3 \\ I^{\cdot\cdot\cdot}\end{matrix}\Big\} O_3}_{\text{Acétate d'iode.}}$$

Cet $I^{\cdot\cdot\cdot}$ étant comparé par exemple à l'allyle triatomique $(C_3H_5)^{\cdot\cdot\cdot}$, on peut appeler l'acétate d'iode, qui correspond à la triacétine $\begin{matrix}(C_2H_3O)'_3 \\ (C_3H_5)^{\cdot\cdot\cdot}\end{matrix}\Big\} O_3$, comme on appelle par exemple les éthers de glycols : on peut donc lui donner le nom d'*iodol triacétique,* le $I^{\cdot\cdot\cdot}Cl_3$ étant l'*iodol trichlorhydrique.* La théorie permet alors, comme le fait remarquer M. Schützenberger (*C. r.,* 29 juin 1868, p. 1341), de prévoir deux composés intermédiaires entre les deux iodols ci-dessus, savoir : l'*iodol diacétochlorhydrique* $\begin{matrix}[O(C_2H_3O)]'_2 \\ Cl \\ I^{\cdot\cdot\cdot}\end{matrix}\Big\}$, à deux oxacétyles et 1 Cl, et l'*iodol acétodichlorhydrique* $\begin{matrix}[O(C_2H_3O)]' \\ Cl_2 \\ I^{\cdot\cdot\cdot}\end{matrix}\Big\}$, à un oxacétyle et deux Cl.

M. Schützenberger a obtenu le premier de ces deux iodols indiqués par la théorie : c'est lui qui se forme tout d'abord lorsqu'on prépare directement l'acétate d'I par courant de Cl_2O sec passant dans anhydride acétique refroidi tenant I en suspension :

$$\begin{matrix}(C_2H_3O)' \\ (C_2H_3O)'\end{matrix}\Big\} O + \begin{matrix}Cl \\ Cl\end{matrix}\Big\} O + I = Cl + \begin{matrix}(C_2H_3O_2)'_2 \\ Cl \\ I^{\cdot\cdot\cdot}\end{matrix}\Big\};$$

et c'est lui dont deux molécules se décomposent ensuite, par excès d'anhydride acétique et d'acide hypochloreux, pour former, avec vive effervescence de Cl, l'iodol triacétique :

$$2\left(\begin{matrix}(C_2H_3O_2)'_2\\ Cl\\ I''\end{matrix}\right\}\Bigg) + Cl_2O + (C_2H_3O)'_2O = 2Cl_2 + 2\left(\begin{matrix}(C_2H_3O_2)'_3\\ I''\end{matrix}\right\}\Bigg).$$

Cet iodol diacétochlorhydrique, dont des proportions spéciales permettent de faire le produit principal de la réaction, ne peut pas être purifié par l'eau, qui le décompose. On le fait cristalliser dans l'anhydride acétique, mais en chauffant à peine, car, à chaud, cet anhydride le détruit aussi; on achève par une cristallisation dans $C\,Cl_4$.

Ce mémoire de M. Schützenberger ajoute quelques détails à l'histoire de l'acétate d'iode, et donne un aperçu de la décomposition de l'iodol diacétochlorhydrique par l'acide acétique anhydre, décomposition que cet anhydride produit à chaud, et qu'il produit aussi si, dans la préparation de l'iodol triacétique (qui est alors manquée), on néglige de refroidir.

Mais cette décomposition est l'objet spécial de la communication faite par M. Schützenberger dans la séance du 6 juillet 68 (*C.-r.*, p. 48). Elle est complexe, et la nature de ses produits dépend du temps pendant lequel on a fait passer Cl_2O. Si le courant de ce gaz a duré peu de temps, ce qui domine est l'acide iodacétique, et l'on a même là un procédé rapide pour préparer ce corps. Si la dose de Cl_2O est plus grande, on trouve alors, avec cet acide iodacétique, du chlorure d'acétyle, de l'acétate de méthyle (passage à la condensation C_1), de l'acide acétique, de l'anhydride acétique, de l'acide monochloracétique, de l'iode libre, un acide iodé $C_6\overline{H_9}\,I\,O_6$ et un acide chloré correspondant $C_6\overline{H_9\,Cl}\,O_6$. Bouillis avec baryte, ces deux acides chloroïdés donnent $X\lambda_2Ba$ et des sels barytiques dont les acides sont : $C_6H_{10}O_8$, formule de l'acide oxysaccharique et aussi de l'acide triglycolique $\left.\begin{matrix}C_2H_2O)''_3\\ H_4\end{matrix}\right\}O_5$; — $C_6H_{12}O_8$, acide tribasique qui paraît être l'acide citracétique de M. Baeyer (formé, du reste, dans les mêmes conditions); — et $C_6H_{10}O_7$, premier anhydride de l'acide précédent, et représentant, lui aussi, un acide tribasique. L'acide $C_6H_{12}O_8$ perd, du reste, $2\,H_2O$ par la

chaleur et se transforme en un second anhydride $C_6 H_8 O_6$, qui est probablement l'acide acéconitique obtenu par M. Baeyer dans l'action de Na sur le bromacétate d'éthyle.

M. Schützenberger [1] a préparé un *acétate de cyanogène*, correspondant à l'acétate de chlore, en distillant le produit de l'action du chlorure d'acétyle sur le cyanate d'argent sec : $(C_2 H_3 O)'\ Cl + Cy\ O\ Ag = Cl\ Ag + (C_2 H_3 O_2)'\ Cy$. Cet acétate est dédoublé par la chaleur en CO_2 et cyanure de méthyle (acétonitrile); il est instantanément décomposé par l'eau en CO_2 et acétamide $\overline{AH_2 (C_2 H_3 O)'}$.

Le Cy étant monatomique comme Cl, il est probable que le paracyanogène est triatomique comme l'I. Il serait donc intéressant de rechercher si on ne pourrait pas le combiner à l'oxacétyle et obtenir avec lui des composés croisés correspondant aux iodols diacétochlorhydrique et acétodichlorhydrique.

2° *Acides chloroïdacétiques.* — M. Schützenberger, — qui a constaté une notable production d'*acide iodacétique* parmi les corps engendrés par la décomposition à chaud de l'iodol diacétochlorhydrique par l'anhydride acétique, et qui trouve dans cette réaction un moyen rapide de préparer l'acide iodacétique, — indique (*C.-r.*, 29 juin 68, p. 1344) un moyen plus facile encore : c'est l'emploi de la méthode Kékulé pour la préparation des benzines iodées, c'est à dire l'action sur l'anhydride acétique d'un mélange d'I et d'acide iodique. Il faut modérer la réaction, et le produit est purifié par cristallisation dans benzine.

— M. Meves (*B.*, juin 68, p. 473) a préparé l'*acide cyanacétique* $C_2 \overline{H_3}\ Cy\ O_2$ par une espèce de double décomposition opérée entre Cy K et l'éther de l'acide monochloracétique, frère de l'acide à obtenir. Il a étudié les cyanacétates $C_2 \overline{H_2\ Cy\ \Delta}\ O_2$.

L'acide cyanacétique a été préparé pour la première fois par M. Kolbe (*B.*, nov. 68, p. 413), et il est remarquable par la netteté avec laquelle il se transforme en acide malonique sous l'influence de la potasse (passage à la condensation C_3) :

(1) Leçon faite à la Soc. ch. — *In Revue des cours sc.*, 31 oct. 68, p. 769.

$$\underbrace{\begin{array}{l} CA'' \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.OH \end{array}}_{\text{Acide cyanacétique.}} + 2\,HKO = AH_3 + \underbrace{\begin{array}{l} CO.OK \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.OK \end{array}}_{\text{Acide malonique.}}.$$

— Par une réaction semblable à celle de M. Meves ([1]), mais dans laquelle intervient le sulfocyanogène, au lieu du cyanogène, M. Heintz (*B.*, nov. 68, p. 414) a préparé l'*acide sulfocyanacétique :*

$$\underbrace{\begin{array}{l} CH_2\,Cl \\ | \\ CO.OC_2\,H_5 \end{array}}_{\text{Éther monochloracétique.}} + \underbrace{\left.\begin{array}{r} (Cy\,S)' \\ K \end{array}\right\}}_{\text{Sulfocyanate de potasse.}} = \left.\begin{array}{r} Cl \\ K \end{array}\right\} + \underbrace{\begin{array}{l} CH_2\,(Cy\,S)' \\ | \\ CO.OC_2\,H_5 \end{array}}_{\text{Éther sulfocyanacétique.}};$$

il n'y a qu'à saponifier ce dernier éther avec précaution ([2]) pour avoir l'acide correspondant.

— M. Loew (*B.*, nov. 68, p. 414) a voulu voir si le ferrocyanogène se comporterait comme le sulfo : il a, dans le menstrue-alcool, fait bouillir l'éther monochloracétique avec du prussiate de potasse en poudre. Il s'est fait du ClK, un composé bleu-clair devenant bleu de Prusse à l'air, et la liqueur filtrée, bouillie avec potasse, a dégagé AH_3 et donné de l'acide malonique. Le ferrocyanogène ne se conserve donc pas dans ces réactions : le prussiate se scinde en ses deux cyanures, et c'est le Cy K qui opère la double décomposition avec l'éther monochloracétique.

§ VIII. — *Nouvelle synthèse orthodoxe de l'acide acéturique.*— J'appelle *orthodoxe* tout procédé de préparation qui a des précédents chez des corps homologues ou analogues.

L'*acide acéturique,* ou glycocol-acétique, est l'analogue, dans la famille grasse C_2, de l'acide hippurique ou glycocolbenzoïque

([1]) Qui n'est, je crois, que la réaction-Kolbe, modifiée dans quelque détail.

([2]) Choix d'une base faible (litharge, par ex.), température ménagée, — pour ne pas décomposer l'acide à obtenir.

dans la famille aromatique normale C_7. Il a été obtenu, par par MM. Kraut et Hartmann, par double décomposition entre le chlorure d'acétyle et le glycocolle argentique :

$$(C_2 H_3 O)' Cl + C_2 \overline{H_4 Ag} AO_2 = Cl Ag + C_4 H_7 AO_3.$$

Mais, comme on peut préparer l'acide hippurique par l'action de l'acide chlorobenzoïque sur l'acétamide, M. Jazukowitsch (*B.*, août 68, p. 122) a pensé qu'on pourrait avoir, de même, l'acide acéturique par l'action de l'acide chloracétique sur l'acétamide :

$$C_2 \overline{H_3 Cl} O_2 + C_2 H_3 O, AH_2 = C_4 H_7 AO_3 + Cl H.$$

Seulement, afin de réussir, il était indiqué d'empêcher la production de Cl H libre, vu que cet acide, saponificateur (comme tout autre) de l'acide glycocolacétique, pourrait l'empêcher de se former. Il fallait donc employer un excès d'acétamide devant donner :

$$\underbrace{C_2 H_3 Cl O_2}_{\text{Ac. monochloracétique.}} + 3\underbrace{(C_2 H_3 O, AH_2)}_{\text{Acétamide.}} = Cl Am + \underbrace{C_4 H_7 AO_3}_{\text{Ac. acéturique.}} + \underbrace{A \left\{ \begin{matrix} C_2 H_3 O \\ C_2 H_3 O \\ H \end{matrix} \right.}_{\text{Diacétamide.}}$$

Les choses se sont passées, en effet, selon les prévisions de l'auteur.

§ IX. — *Acides glycolique et diglycolique : leurs éthers, leurs amides.* — M. Heintz, qui a déjà préparé l'acide diglycolique par l'action de la soude caustique sur l'acide chloracétique (PF, V, 714), a remarqué (*B.*, août 68, p. 123) qu'un hydrate métallique autre qu'un hydrate alcalin (hydrate de chaux, par exemple) peut opérer la même transformation sous l'influence d'un sel avide d'eau ($Cl_2 Ca$, par exemple), sel déterminant, par soustraction d'un $H_2 O$, la dimérie de l'acide glycolique.

Le diglycolate de chaux obtenu dans ces circonstances est

accompagné de glycolate : on le sépare de celui-ci en profitant de ce fait qu'il ne se dissout pas plus dans l'eau à 60° que dans l'eau froide; on le sépare du $Cl_2\,Ca$ en dissolvant celui-ci par l'alcool absolu, qui ne dissout pas de diglycolate de chaux. Avec le diglycolate de chaux, on peut avoir, par double décomposition, tout autre diglycolate.

Celui de plomb, par SH_2, donne l'*acide diglycolique* $C_4\,H_6\,O_5$, qui égale deux acides glycoliques $2\,C_2\,H_4\,O_3 - H_2\,O$.

Celui d'argent, par iodure d'éthyle, donne (*B.*, août 68, p. 124) l'*éther diglycolique* $C_4\,\overline{H_4\,(C_2\,H_5)_2}\,O_5$: opérer en tubes scellés et avec l'éther pur comme menstrue.

Le diglycolate d'éthyle, par AH_3 alcoolique, donne la *diamide diglycolique ou diglycoldiamide,* c'est à dire une diamide dans laquelle 2H sont remplacés par le radical de l'acide diglycolique; cet acide diglycolique, étant bibasique, doit être représenté par $\left.\begin{matrix}(C_4\,H_4\,O_3)'' \\ H_2\end{matrix}\right\}O_2$, c'est à dire que son radical est $(C_4\,H_4\,O_3)''$. La diglycoldiamide doit être conséquemment et est en effet $A_2\left\{\begin{matrix}(C_4\,H_4\,O_3)'' \\ H_4\end{matrix}\right.$. L'auteur décrit cette diamide (*B.*, août 68, p. 125).

Cette amide peut engendrer par la chaleur, après fusion et en même temps qu'il y a dégagement d'AH_3, de la *diglycolimide* qui se sublime. Cette même diglycolimide avait déjà été signalée dans les produits de la distillation du diglycolate d'ammoniaque. La saponification aqueuse de la diglycol-diamide et la saponification barytique de la diglycolimide régénèrent l'acide diglycolique, bien entendu à l'état de sel ammoniacal dans le premier cas, de sel barytique dans le second.

La diglycoldiamide forme avec Cl H un composé soluble peu stable, mais qui, toutefois, dure quelque temps, et qui, pendant qu'il existe, ne précipite pas par le bichlorure de platine.

M. Heintz avait déjà signalé l'*acide diglycolamidique* (ou acide diglycolique à un oxhydryle remplacé par l'amidogène) $C_4\,H_5\,O_4\,(AH_2)$, et indiqué sa formation, en même temps que

celle du glycocolle (ou *acide glycolamidique*) $C_2 H_3 O_2 (AH_2)$, et que celle de l'*acide triglycolamidique* $C_6 H_7 O_6 (AH_2)$, dans l'action de AH_3 sur l'acide monochloracétique (PF, V, 716). Il a donné depuis quelques nouveaux détails pratiques [1] sur la préparation et la séparation de ces divers produits dans la réaction déjà indiquée par lui-même.

M. Heintz, continuant ses études sur les amides glycolique et diglycolique, s'est particulièrement occupé de les éthyler (*B.*, déc. 68, p. 485) :

Une solution aqueuse de glycocolle argentique ou glycolamidate d'argent $A \left\{ \begin{matrix} (C_2 H_2 O . O Ag)' \\ H_2 \end{matrix} \right.$, se décompose par ébullition, régénérant partiellement le glycocolle, revivifiant l'Ag, produisant acide formique et AH_3 :

$$2 C_2 \overline{H_4 Ag} AO_2 + 2 H_2O = C_2 H_5 AO_2 + Ag_2 + 2 CH_2O_2 + AH_3.$$

Le glycolamidate d'Ag, chauffé en vase clos avec $I C_2 H_5$ et éther absolu, donne IAg et un peu d'Ag métallique, plus toutes sortes de corps, éthylés ou non, du type glycocolle ou glycolamidique, corps tels que :

Le glycocolle lui-même ou acide glycolamidique

$$A \left\{ \begin{matrix} (C_2 H_2 O . O H)' \\ H_2 \end{matrix} \right. ,$$

Le diéthylglycocolle ou acide diéthylglycolamidique

$$A \left\{ \begin{matrix} (C_2 H_2 O . O H)' \\ (C_2 H_5)'_2 \end{matrix} \right. ,$$

L'éther du premier de ces deux corps ou glycolamidate d'éthyle $A \left\{ \begin{matrix} (C_2 H_2 O . OC_2 H_5)' \\ H_2 \end{matrix} \right.$,

L'éther du second de ces deux corps ou diéthylglycolamidate d'éthyle $A \left\{ \begin{matrix} (C_2 H_2 O . OC_2 H_5)' \\ (C_2 H_5)'_2 \end{matrix} \right.$,

[1] *B.*, sept. et oct. 68, p. 253. Il se forme en même temps, dans cette action, une petite quantité d'acide glycolique $C_2 H_4 O_3$.

Peut-être même l'éther éthylglycocollique ou Éthylglycolamidate d'éthyle $A \left\{ \begin{matrix} (C_2 H_2 O . OC_2 H_5)' \\ (C_2 H_5)' \\ H \end{matrix} \right.$.

Si l'on remplace le glycolamidate d'Ag par le diglycolamidate $A \left\{ \begin{matrix} (C_2 H_2 O . O Ag)'_2 \\ H \end{matrix} \right.$, on obtient l'éther éthyldiglycolamidique $A \left\{ \begin{matrix} (C_2 H_2 O . O C_2 H_5)'_2 \\ (C_2 H_5)' \end{matrix} \right.$.

De sorte que, par l'action de l'iodure d'éthyle sur les glycolamidates et diglycolamidates, on éthylo-substitue aussi bien l'H typique que l'H basique.

Si l'on agissait sur l'acide glycolamidique lui-même (glycocolle), on éthylerait moins facilement et moins complètement, à cause de la combinaison de l'acide iodhydrique produit avec le glycocolle pur ou déjà plus ou moins éthylé, combinaison empêchant l'éthylation ultérieure. La même difficulté d'éthylation se présenterait si l'on agissait sur l'acide diglycolamidique libre.

§ X. — *Acide glyoxylique : $C_2 H_4 O_4$.* — Obtenu par M. Debus en oxydant l'alcool, l'*acide glyoxylique* a été préparé depuis par MM. Perkin et Duppa (*B.*, sept. et oct. 68, p. 254) en partant de l'*acide dibrômacétique.*

Pour avoir cet acide pur et sans mélange d'acide monobromacétique, ils ont bromé l'acétamide et séparé la dibrom-acétamide de la monobrôm-acétamide par différence de solubilité dans l'alcool. La dibromacétamide, traitée sous grand froid par potasse étendue, est devenue dibromacétate d'AH_3; on a saturé l'excès de potasse et doublement décomposé par AO_3 Ag : il s'est précipité du dibromacétate d'argent. Bouilli avec l'eau, ce sel a donné :

$$\underbrace{C_2 \overline{H Br_2 Ag} O_2}_{\text{Dibromacétate.}} + H_2 O = Br Ag + \underbrace{C_2 \overline{H_3 Br} O_3}_{\text{Acide bromoglycolique.}}$$

L'acide bromoglycolique a été transformé en sel d'argent par saturation potassique et double décomposition subséquente avec AO_3Ag. Bouilli avec l'eau, le bromoglycolate d'argent a enfin donné :

$$\underbrace{C_2\overline{H_2BrAg}O_3}_{\text{Bromoglycolate.}} + H_2O = BrAg + \underbrace{C_2H_4O_4}_{\text{Acide glyoxylique.}}$$

Caractère spécial de l'acide glyoxylique : Le glyoxylate d'aniline fournit une solution incolore qui, abandonnée à elle-même après ébullition, donne, après quelques instants, un précipité orangé brillant.

—Dans la préparation ci-dessus, on passe de l'acide dibrômacétique $C_2\overline{H_2Br_2}O_2$ à l'acide glyoxylique $\overline{C_2H_2(HO)'_2}O_2$ par substitution de deux oxhydryles à 2 Br., — et on voit qu'on peut considérer l'acide glyoxylique comme de l'*acide dioxhydryl-acétique.* MM. Perkin et Duppa, par PBr_5, ont effectué la substitution inverse, et même plus profondément, puisque, par l'intervention de 6 Br, ils ont, dans l'acide glyoxylique, remplacé trois oxhydryles par 3 Br, obtenant par là le *bromure de dibromacétyle :*

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\HO\end{matrix}\right\}}_{\text{Acide acétique.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2\overline{H(HO)'_2}O\\HO\end{matrix}\right\}}_{\text{Acide glyoxylique.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2\overline{HBr_2}O\\Br\end{matrix}\right\}}_{\text{Bromure de dibromacétyle.}}$$

La réaction se fait mieux avec un glyoxylate qu'avec l'acide libre. $3PBr_5$ interviennent, laissant $3POBr_3$.

L'acide glyoxylique est triatomique monobasique : il est à la glycérine éthylique théorique ce que l'acide glycérique est à la glycérine ordinaire ou propylique :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C_3H_5)'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_3}_{\text{Glycérine ordinaire.}}, \quad \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_3H_3O)'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_3}_{\text{Acide glycérique.}} \quad \Big| \quad \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_2H_3)'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_3}_{\text{Glycérine éthylique.}}, \quad \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_2HO)'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_3}_{\text{Acide glyoxylique.}}$$

La constitution de l'acide glycérique est $\begin{array}{l}CH_2.OH\\ \mid\\ CH.OH\\ \mid\\ CO.OH\end{array}$: celle de l'acide glyoxylique est $\begin{array}{l}CH\left\{\begin{array}{l}OH\\ OH\end{array}\right.\\ \mid\\ CO.OH\end{array}$.

On sait que les acides triatomiques forment deux anhydrides, dont l'une, correspondant à l'anhydride des acides diatomiques, se produit sans doublement et est acide, alors que l'autre, qui est neutre, se produit avec doublement de la molécule. MM. Perkin et Duppa [1] ont obtenu la première de ces anhydrides, la *glyoxylide* $C_2H_2O_3 = \begin{array}{l}C\left\{\begin{array}{l}H\\ (OH)'\\ -\end{array}\right.\\ \mid\\ CO'-\{O''\end{array}$, par un procédé parallèle à celui qui donne la glycolide ou anhydride glycolique $C_2H_2O_2 = \begin{array}{l}C\left\{\begin{array}{l}H\\ H\\ -\end{array}\right.\\ \mid\\ CO'-\{O''\end{array}$. La glycolide, anhydride de l'acide à 3 O, prend naissance dans l'action de la chaleur sur un sel de l'acide à 2 O monochloroïdo-substitué (M. Kékulé) :

$$\underbrace{C_2\overline{H_2ClKO_2}}_{\text{Chloracétate de potasse.}} = ClK + \underbrace{C_2H_2O_2}_{\text{Glycolide.}},$$

— la glyoxylide, anhydride de l'acide à 4 O, prend naissance dans l'action de la chaleur sur un sel de l'acide à 3 O monochloroïdo-substitué :

$$\underbrace{C_2\overline{H_2BrAg}O_3}_{\text{Bromoglycolate d'argent.}} = BrAg + \underbrace{C_2H_2O_3}_{\text{Glyoxylide.}}.$$

§ XI. — *Éthers salins.* — M. Lisenko (*B.*, déc. 68, p. 454) a entrevu l'*iodate d'éthyle,* sans pouvoir l'obtenir pur, en opérant double décomposition entre iodure d'éthyle et iodate d'ar-

[1]) *Mon. sc.*, 68, p. 634 à 639 (art. de M. Naquet).

gent. Pas de cristaux par l'action de AH_3 sec sur cet éther : l'iodamide n'existe pas.

— M. de Purgold (*C.-r.*, 17 août 68, p. 451), étudiant à fond une réaction dont M. Kuhlmann avait dit quelques mots (celle de $C_2 H_5 Cl$ sur SO_3), a préparé $C_2 H_5 Cl SO_3$, corps qu'on doit, d'après ses réactions, considérer comme l'éther de l'acide chlorosulfurique : éther insoluble dans l'eau froide, mais décomposé, par l'eau bouillant en tubes scellés, en éther ordinaire et en acides Cl H et sulfurique. En même temps que cet *éther chlorosulfurique* $C_2 H_5 O. SO_2 Cl$, qui provient de la fixation d'un SO_3, il se forme, par fixation de $2 SO_3$, un corps ayant la formule de l'éthane chloré disulfoniqué, corps que l'eau décompose en donnant un acide déchloré sur le compte duquel l'auteur reviendra.

§ XII. — *Cyanogène ou nitrile oxalique.* — L'oxamide $A_2 \left\{ \begin{matrix} (C_2 O_2)' \\ H_4 \end{matrix} \right.$ peut être faite avec du cyanogène et de l'eau : $(CA)'_2 + 2 H_2 O = C_2 A_2 H_4 O_2$ (formule brute). Les acides chloroïdhydriques concentrés déterminent après quelque temps cette fixation de l'eau sur le cyanogène qu'on leur a fait dissoudre (1). Cl H fixe même $2 H_2 O$ de plus sur une partie de l'oxamide et en fait de l'oxalate d'ammoniaque $\left. \begin{matrix} (C_2 O_2)' \\ Am_2 \end{matrix} \right\} O_2$; — tandis que IH intervient accessoirement dans la réaction par ses éléments, formant I et Cy H, formant aussi de l'iodure d'ammonium.

— MM. Troost et Hautefeuille ont entrepris l'étude des remarquables polyméries que présente le Cy, soit par lui-même, soit dans ses combinaisons, en s'aidant pour cela tout aussi bien des lumières de la physique que de celles que peut fournir la chimie proprement dite.

Il fallait d'abord pouvoir préparer les trimères, et surtout

(1) MM. Schmitt et Glutz, *B.*, 2e sem. 68, p. 405.

leur chef de file le paracyanogène, en quantité notable, et, pour cela, les deux savants ont étudié (*C.-r.*, 13 avril 68) les meilleures conditions de production de ces corps. Ils ont trouvé que la proportion de paracyanogène produite dans la décomposition de Cy Hg ou de Cy_2 Ag est en raison directe de la pression et en raison inverse de la température, — ainsi qu'il advient pour la quantité d'une vapeur qui est susceptible de se condenser. Il est entendu que la loi de la température ne commence qu'à partir du degré (température d'ébullition du soufre environ) nécessaire pour la production du trimère. — Il suit de là que, pour préparer le paracyanogène dans les meilleures conditions, il faut enfermer par petites fractions le Cy_2 Hg dans des tubes scellés et maintenir ceux-ci pendant vingt-quatre heures à la température d'ébullition du soufre. On a ainsi les 0,4 de l'élément électronégatif à l'état de paracyanogène. Pour enlever à ce produit le mercure qui le souille, on le reporte à 440° (fusion du soufre), et on le traite par un courant de Cy : cela vaut mieux que des réactifs liquides, réactifs que le paracyanogène, en raison de sa grande porosité, pourrait retenir; cela vaut mieux que la calcination au rouge-sombre qui, si le produit était humide, le détruirait en formant Cy H et composés ammoniacaux, et qui, si le produit était sec, le détruirait toujours un peu, puisque la trimérie cesse à une haute température.

Le paracyanogène une fois obtenu, MM. Troost et Hautefeuille ont étudié (*C.-r.*, 20 avril 68, p. 795) les lois de sa transformation en Cy sous l'influence d'une température rouge. Ces lois rapprochent ce phénomène de division molléculaire du phénomène de la vaporisation, du phénomène de la dissociation. A partir du moment où la transformation a lieu, il y a pour chaque température, une *tension de transformation*, mesurable par la tension maxima du Cy dégagé; et, si la température baisse, une certaine quantité du Cy produit retourne à l'état de paracyanogène, — de même que, si la température baisse quand un espace est saturé de vapeur, une certaine

quantité de cette vapeur retourne à l'état liquide. Il y a seulement cette différence entre la trimérie et la trifurcation moléculaire, que la trimérie est très lente (comme est lente la transformation du P blanc en P rouge), tandis que la trifurcation moléculaire est rapide (comme est rapide la transformation du P rouge en P blanc).

ART. 2. — Famille vinylique.

Une des oléfines, l'*éthylidène,* en est le carbure fondamental. L'aldéhyde, considérée comme hydrate, en est l'alcool, et c'est à ce titre qu'on peut rattacher à cette famille le chloral ou trichloraldéhyde. Le vinyle $C_2 H_3$ en est le radical monatomique, et l'acétylène $C_2 H_2$ peut en être considéré comme le radical diatomique.

Nous parlerons successivement : (*a*) des carbures $C_2 H_4$; (*b*) du chloral et des produits-de-passage de sa formation avec les corps que son nom rappelle; (*c*) des chloroïdures de vinyle; (*d*) du meilleur procédé de préparation de l'acétylène, de la présence quasi-constante de ce carbure dans les combustions incomplètes des matières organiques, et de sa combinaison directe avec l'azote.

§ I[er]. — *Transformation de l'éthylène en éthylidène* et vice versâ. — MM. Butlerow et Ossokin (*B.,* juin 68, p. 470) ont donné un nouveau procédé (un vrai procédé de synthèse) de préparation des isalcools, que nous avons exposé en son lieu. Il consiste à traiter un molécule d'iodhydrine de glycol par un molécule de radical zinc-organique, puis deux molécules du produit principal de cette première réaction par une encore de radical zinc-organique, ce qui incorpore complètement le radical organo-métallique à la place de l'atome d'iode et de l'atome d'H alcoolique resté dans l'iodhydrine primitive. Traitant enfin par l'eau le corps complexe ainsi obtenu, ils en éliminent le zinc sous forme d'hydrate, l'un des deux $C_n H_{2n+1}$ ajoutés sous

forme de carbure saturé, — remplaçant tout cela (qui est monatomique) par un H, — et ils ont un isalcool.

L'éthylène $\begin{matrix}CH_2\\ \| \\ CH_2\end{matrix}$ est le radical diatomique fondamental du glycol $\begin{matrix}CH_2.OH\\ | \\ CH_2.OH\end{matrix}$, dont la moniodhydrine est $\begin{matrix}CH_2.I\\ | \\ CH_2.OH\end{matrix}$; cet éther de glycol, étant traité, comme il est dit, par le zinc-méthyle, fournit l'isopropylol $\begin{matrix}CH_3\\ | \\ CH.OH\\ | \\ CH_3\end{matrix}$. Si nous retranchons de la formule de ce produit le méthyle ajouté et l'oxhydryle alcoolique, il reste l'éthylidène $\begin{matrix}CH_3\\ | \\ CH\end{matrix}$. Il y a donc transformation du carbure du glycol, en son isomère terminé en *idène*. — Quand a lieu cette transformation? — Est-ce lors de la production de la moniodhydrine? Non, car la monochlorhydrine de glycol, C_2H_5ClO, — qu'on peut préparer par l'action directe de l'acide hypochloreux $ClHO$ sur l'éthylène, et qui a évidemment la même constitution que la moniodhydrine, — qu'on peut préparer, du reste, aussi par l'action de ClH sur le glycol, — donne, lorsqu'on la traite par PCl_5, du chlorure d'éthylène $\begin{matrix}CH_2.Cl\\ | \\ CH_2.Cl\end{matrix}$ et non d'éthylidène $\begin{matrix}CH_3\\ | \\ CH.Cl_2\end{matrix}$. — Est-ce lors de la première réaction du radical organo-métallique? Non, car MM. Butlerow et Ossokin ont étudié le mode de décomposition (1) du principal produit de cette réaction et lui ont encore trouvé la structure éthylénique $\begin{matrix}CH_2.I\\ | \\ CH_2.O\,(Zn\,CH_3)'\end{matrix}$. — Il faut donc admettre que la structure éthylidénique a pris naissance lors du remplacement de l'I par le deuxième CH_3, ou bien lors de l'action de l'eau sur le produit diméthylé (2).

(1) Sans doute encore par PCl_5.

(2) MM. Butlerow et Ossokin pensent que la métamérie a lieu au moment

— Au paragraphe *Constitution des acides de la condensation C_4*, nous signalerons la préparation de l'acide succinique ordinaire $\begin{matrix} CH_2\,(CO.OH)' \\ | \\ CH_2\,(CO.OH)' \end{matrix}$ avec le chlorure d'éthylidène $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH.Cl_2 \end{matrix}$ pour point de départ. De sorte qu'il y a ici une métamorphose de radical, inverse de celle qu'on remarque dans la méthode de préparation des isalcools de MM. Butlerow et Ossokin.

§ II. — M. Paterno (*C.-r.*, 17 août et 12 oct. 68, p. 457 et 765) a soumis à la sanction expérimentale la *théorie-Liében de la formation du chloral.* On sait que cette théorie consiste à admettre la série des réactions suivantes entre le chlore et l'alcool :

1° $Cl_2 + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix} = 2ClH + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO.H \end{matrix}$ .... aldéhyde ;

2° $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO.H \end{matrix} + 2\left[\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix}\right] = H_2O + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH.(OC_2H_5)'_2 \end{matrix}$ ...... acétal ;

3° $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH.(OC_2H_5)'_2 \end{matrix} + 2Cl = ClH + \begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH.(OC_2H_5)'_2 \end{matrix}$ .... chloracétal ;

4° $\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH.(OC_2H_5)'_2 \end{matrix} + 2Cl = ClH + \begin{matrix} CHCl_2 \\ | \\ CH.(OC_2H_5)'_2 \end{matrix}$ ... dichloracétal ;

5° $\begin{matrix} CHCl_2 \\ | \\ CH.(OC_2H_5)'_2 \end{matrix} + 2Cl = ClH + \begin{matrix} CCl_3 \\ | \\ CH.(OC_2H_5)'_2 \end{matrix}$ ... trichloracétal ;

6° $\begin{matrix} CCl_3 \\ | \\ CH.(OC_2H_5)'_2 \end{matrix} + 2ClH = 2C_2H_5Cl + H_2O + \begin{matrix} CCl_3 \\ | \\ CO.H \end{matrix}$ ... chloral.

où l'iode est remplacé par le radical alcoolique; mais ils ne le prouvent pas. Quant à la cause de cette métamérie, métamérie qui mène à l'isopropylol, ils la trouvent dans la non existence du propylol normal $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix}$; mais, cette année même, on a indiqué l'existence de cet alcool-là. (MM. Schorlemmer, Fittig, Kœnig, Schœffer.)

M. Regnault a prouvé en effet (première réaction) qu'il se forme de l'aldéhyde dans la première période de l'attaque de l'alcool par le Cl. On pourrait vouloir passer tout d'un coup de la première à la dernière réaction : mais M. Wurtz a prouvé que, par l'action du Cl sur l'aldéhyde, on obtient, non le chloral $\begin{matrix} CCl_3 \\ | \\ CO.H \end{matrix}$, mais le chlorure d'acétyle $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO.Cl \end{matrix}$. — M. Stas a signalé l'acétal (deuxième réaction) dans les produits de l'action du Cl sur l'alcool. M. Liében (troisième, quatrième, cinquième réactions) a trouvé que les produits qui résultent surtout du traitement de l'alcool aqueux par Cl sont les acétals chlorés. — Enfin, M. Paterno isole aujourd'hui particulièrement le trichloracétal, et, le chauffant avec un acide (SO_4H_2 dans l'espèce, réaction analogue à la sixième), il obtient par distillation un liquide qui a tous les caractères du chloral.

La théorie-Liében est donc entièrement justifiée.

Le dichloracétal réagit comme le *tri* vis à vis de SO_4H_2; seulement, il donne, au lieu de l'aldéhyde trichlorée (chloral), l'*aldéhyde dichlorée* $\begin{matrix} CHCl_2 \\ | \\ CO.H \end{matrix}$, *isomère du chlorure de chloracétyle* de M. Wurtz $\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CO.Cl \end{matrix}$. Description de cette dichloraldéhyde.

— Profitant de ce qu'il avait, pour cette expérience, préparé du *dichloracétal,* M. Paterno (*C.-r.*, 17 août 68, p. 458) a traité ce corps par le zinc-éthyle : rien à froid; mais, si l'on chauffe sous un réfrigérant à reflux, on a de l'éther mélangé à de l'oxyde et à du chlorure de zinc, et il se dégage de l'éther chlorhydrique, de l'éthylène (produit secondaire de presque toutes les réactions du zinc-éthyle, que nous ne ferons conséquemment pas figurer dans l'égalité), et du propylène (passage à la condensation C_3) :

$$2\left[\begin{matrix} CHCl_2 \\ | \\ CH.(OC_2H_5)'_2 \end{matrix}\right] + 3\left[Zn\left\{\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right.\right] = 2\left[\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}O\right] + 2ZnO +$$
$$+ ZnCl_2 + 2[C_2H_5Cl] + 4C_3H_6.$$

§ III. — *Trois faits concernant les chloroïdures de vinyle.* (MM. Saytzeff et Glinsky, *B.*, juin 68, p. 474). — On peut considérer l'aldéhyde comme de l'oxhydrylure de vinyle $\left.\begin{matrix}(C_2H_3)'\\(HO)'\end{matrix}\right\}$. Or, on sait que Ag_2O humide remplace facilement un chloroïde par l'oxhydryle. Nos auteurs ont essayé d'obtenir l'aldéhyde de cette façon, en partant du brômure de vinyle $\left.\begin{matrix}(C_2H_3)'\\Br\end{matrix}\right\}$: ils n'ont pas réussi. Mais, en chauffant ce brômure avec une solution ammoniacale de Ag_2O, ils ont eu brômure d'argent et (par oxydation du vinyle) du carbonate d'argent.

En traitant au bain-marie, en tubes scellés, le $\left.\begin{matrix}(C_2H_3)'\\Br\end{matrix}\right\}$ par l'acétate mercurique $\left.\begin{matrix}(C_2H_3O)'_2\\Hg''\end{matrix}\right\}O_2$, on obtient un précipité blanc, altérable, qui est une combinaison d'aldéhyde et de brômure mercureux. Cette combinaison contient deux molécules de brômure mercureux pour une d'aldéhyde, et cela doit être, car le brômure mercureux (Hg Br) est monatomique, et, pour amener l'aldéhyde à l'état de composé saturé, il faut lui ajouter deux molécules remplaçant les 2 H perdus de l'alcool. Il se fait en même temps de l'acide acétique.

Si on fait barbotter du chlorure de vinyle C_2H_3Cl dans une solution de Cl HO (ac. hypochloreux) contenant de l'oxyde de mercure en suspension, il se fait du calomel, et l'O de double origine né de cette réaction de l'ac. hypochloreux sur l'oxyde de mercure, oxyde le chlorure de vinyle et en fait de l'aldéhyde monochlorée C_2H_3ClO, qui dissout le calomel, formant sans doute avec lui une combinaison analogue à celle de l'aldéhyde non chloroïdée avec le brômure mercureux.

§ IV. — ***Acétylène.*** — **1° *Procédé le plus facile et le plus expéditif de préparation de l'acétylène,*** indiqué par M. Berthelot [1] :

[1] *Revue des cours sc.*, 20 févr. 69, p. 178 : reproduction d'un article inséré dans *C.-r.*, 2e sem. 68, p. 1188.

faire passer lentement, à l'aide de deux gazomètres alternatifs, un courant de gaz de l'éclairage à travers un tube étroit sillonné par une série d'étincelles électriques; au sortir de ce tube, de l'un comme de l'autre côté, le produit de la réaction doit être dépouillé de l'acétylène formé, sous peine de voir celui-ci s'opposer par sa présence à la continuation de sa propre production (1); il faut donc faire passer le produit brut à travers Cu Cl ammoniacal, puis, aussitôt après, à travers $SO_4 H_2$ pour le dépouiller de l'ammoniaque et de la vapeur d'eau introduites par le réactif cuivreux.

2° Ainsi que l'a établi, le premier, M. Berthelot, *l'acétylène est un produit fréquent de l'oxydation des matières organiques.* Nous avons vu, en traitant de l'électrolyse des acides, qu'il se rencontre souvent parmi les gaz dégagés au pôle + par le fait de l'*oxydation normale* de ces acides. La combustion incomplète de l'éther opérée dans une éprouvette, et celle du gaz de l'éclairage, donnent naissance à l'acétylène, comme l'a démontré M. Rieth (*B.*, janv. 68, p. 64) : il suffit de renverser un ballon au dessus d'une lampe-Bunsen brûlant intérieurement, pour pouvoir ensuite démontrer, par le chlorure cuivreux ammoniacal, la présence de l'acétylène dans le ballon.

3° L'acétylène, *pivot* de la synthèse organique directe puisque, formé par la combinaison de C avec H sous l'influence de l'arc voltaïque, il peut être plus ou moins hydruré ensuite, ou bien oxygéné par addition et de manière à donner l'acide oxalique, — l'acétylène, dont la remarquable activité chimique n'est pas seulement démontrée par les faits d'addition précédents, mais l'est aussi par la kali-substitution directe qui donne naissance à $C_2 \overline{HK}$ et à $C_2 K_2$, — l'*acétylène se combine directement avec Az*, à volumes égaux et sans condensation, sous l'influence d'une

(1) Il y a, en effet, une sorte d'équilibre comparable à celui des réactions éthérées, entre $C_2 H_2$, H et vapeur de C : car on sait que $C_2 H_2$ se forme directement par l'arc voltaïque, et que, d'autre part, il s'analyse par l'étincelle électrique. La chaleur ne produit pas un semblable équilibre, parce que la chaleur que nous savons produire n'est pas capable de volatiliser C.

série d'étincelles électriques produites, par exemple, par un appareil de Ruhmkorff, pour donner Cy H : d'où moyen nouveau de descendre de la condensation C_2 à la condensation C_1. Mais, sous l'influence de l'étincelle, il s'établit entre H, A, $C_2 H_2$ et CAH, une sorte d'équilibre comparable à celui des réactions éthérées : — de sorte que, quand H fait défaut, une certaine fraction de $C_2 H_2$ se décompose en ses éléments, phénomène secondaire qu'on évitera donc en mettant d'avance de l'H dans le mélange gazeux à électriser; — de sorte que, si l'éprouvette contient un peu de potasse mise d'avance et qui absorbe Cy H au fur et à mesure de sa production, on peut pousser très loin la production de ce Cy H. M. Berthelot, qui a découvert ces faits [1], pense que le perkaliacétylène $C_2 K_2$ agit comme l'acétylène, que c'est lui qui prend naissance d'abord dans la formation de Cy K par A passant sur mélange de $CO_3 K_2$ et de C, et qu'il s'empare aussitôt de A_2 pour former 2 CAK.

La plupart des hydrocarbures, par l'étincelle électrique, donnant de l'acétylène, — on doit avoir Cy H par succession d'étincelles au travers d'un mélange d'A et de divers carbures, surtout s'il y a de la potasse en présence : c'est ce que M. Berthelot a constaté avec le gaz oléfiant et avec l'hydrure d'hexylène des pétroles.

Aux affinités réelles et directes de l'A pour l'ozone, pour le bore, pour le titane, il convient donc d'ajouter l'affinité tout aussi réelle de ce gaz pour l'acétylène pur ou plus ou moins alcalino-substitué.

[1] *C.-r.*, 68, 2e sem., p. 1141. (Travail reproduit depuis dans la *Revue des cours sc.*, n° du 20 févr. 69.)

CHAPITRE IV.

CONDENSATION C_3.

ART. 1er. — Famille propionique.

§ 1er. — *Le propylol normal existe-t-il?* — On sait combien on a de peine à le rencontrer (si tant est qu'on le rencontre) en suivant des procédés qui habituellement donnent ses homologues. Ainsi, nous avons signalé, à propos des alcools, une quatrième méthode de passage à des condensations supérieures : cette méthode, appliquée au cyanure d'H, donne le méthol; appliquée au cyanure de méthyle, elle donne l'éthol (alcool ordinaire); mais, appliquée au cyanure d'éthyle, elle donne l'isopropylol.

Et pourtant M. Chancel, qui vit dans l'Hérault, c'est à dire au milieu des vinasses, a affirmé dès longtemps la commune origine du propylol et de l'alcool ordinaire.

D'après sa condensation, cet alcool devrait bouillir à 100° ; or, M. Mendelejeff (*B.*, juillet 68, p. 44) n'a point obtenu d'alcool bouillant à 100° en distillant les alcools de fermentation de son pays. Après tout, le propylol pourrait bien manquer à la série de ces alcools-là et exister dans les vins de l'Hérault.

M. Marquart, de Bonn, vend au commerce un propylol dans lequel MM. Fittig, Kœnig et Schæffer (*B.*, juillet 68, p. 43) ont trouvé des quantités notables d'éthol et d'amylol, ce qui ne permet pas de douter qu'il ne soit alcool de fermentation. Les trois chimistes ont transformé ce produit en éther bromhydrique, et celui-ci est l'éther normal, car il a la température théorique voulue comme point d'ébullition (29° de plus que $C_2 H_5 Br$). Ce fait pourrait bien ne pas être une raison suffisante d'admettre la normalité de ce brômure : M. Baüer a fait voir, en effet, qu'un mélange de molécules égales de bromures d'éthylène et de propylène ne s'analyse pas par la distillation fractionnée, parce qu'il a un vrai point fixe d'ébullition, comme

un composé réel, et il pourrait se faire que la même exception fût offerte par un mélange de brômures d'éthyle et d'isopropyle. Pour savoir s'ils avaient affaire avec un tel mélange, les auteurs ont employé leur bromure à faire des dérivés de la benzine ou du toluène, et ils n'ont eu que du propylbenzol avec la première, que du propyltoluol avec le second : pas la moindre trace d'éthylbenzol, d'éthyltoluol. Le bromure est donc un composé nettement défini, et, puisqu'il a la température d'ébullition régulière des éthers normaux, c'est un *bromure de propylol normal.* — Du reste, MM. Fittig, Kœnig et Schæffer ont oxydé ce bromure par $Cr\ O_3$ et obtenu tout à fait l'acide propionique.

M. Schorlemmer, lui aussi (*B.*, juillet 68, p. 44), vient en aide aux partisans de l'existence du propylol normal, en même temps qu'il nous donne un procédé pour transformer les combinaisons isopropyliques en combinaisons propyliques normales. Voici ce procédé :

Le sodium, en agissant sur l'iodure d'isopropyle, donne, en même temps que du diisopropyle et de l'isopropylène, une quantité notable du carbure gazeux saturé $C_3\ H_8$ qui doit être, lui aussi, de la famille isopropylique. Si l'on traitait cet hydrure d'isopropyle par du Cl seul, il serait transformé en chlorure d'isopropyle. Mais, en traitant, au soleil, un mélange de cet hydrure d'isopropyle et de Cl par du chlorure d'iode, on a, entre autres produits chlorés, le *chlorure normal* $C_3\ H_7\ Cl$, chlorure qui a une toute autre température d'ébullition que celui d'isopropyle, et qui fournit bien, par saponification, le *vrai propylol,* car ce propylol donne l'acide propionique quand on l'oxyde.

M. Yssel de Schepper, — s'appuyant sur des faits (*B.*, nov. 68, p. 418) qui ne sont rien moins que démonstratifs, car le peu de fixité des points d'ébullition prouve qu'il a eu affaire à des mélanges, ainsi que l'ont montré, du reste, depuis MM. Isidore Pierre et Puchot (*B.*, janv. 69, p. 44), — M. Yssel de Schepper croit, lui aussi, à l'existence du propylol de fermentation.

Enfin, MM. Isidore Pierre et Puchot, que nous venons de citer, ont présenté à l'Institut, dans les premiers mois de 1868, de grandes quantités de *propylol de fermentation,* d'*iodure et d'acétate propyliques normaux* dérivés de ce propylol. Leur matière première était la vinasse de betterave.

L'existence de la famille propylique normale est donc maintenant tout à fait démontrée.

§ II. — *Fermentation propionique de l'acide succinique et de l'acide malique,* en n'employant (M. Béchamp, *C.-r.,* mars 68, p. 508), avec l'un ou avec l'autre de ces acides, que de la craie à *microzymas* et de la viande lavée.

§ III. — *Constitution des acides complets à trois atomes de carbone.* — 1° L'*acide propionique*, monatomique, monobasique, dérivé du propylol normal $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix}$, est évidemment $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$.

— 2° A la condensation C_3, à propos de l'acide cyanacétique, nous avons vu que l'*acide malonique,* produit de décomposition de l'acide malique, qui est diatomique et bibasique, a pour constitution $\begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$.

— 3° L'*acide glycérique,* produit de l'oxydation azotique de la glycérine $\begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix}$, qui a pour formule brute $C_3 H_8 O_3$, et qui est monobasique, ne peut être que $\begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$.

— 4° La constitution de l'*acide α lactique,* ou *acide lactique ordinaire* (acide de la fermentation dite *lactique*), se déduit de sa formation (M. Wislicenus) par aldéhyde, Cy H et Cl H :

$$\underbrace{\begin{matrix} CH_3 \cdot \\ | \\ C.OH \end{matrix}}_{\text{Aldéhyde (1)}} + CAH + Cl\,H + 2\,H_2O = AH_4\,Cl + \underbrace{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH.OH. \\ | \\ CO.OH \end{matrix}}_{\text{Acide lactique.}}$$

Dans cette réaction, où Cl H n'intervient que pour déterminer la formation de AH_3, on voit le C inférieur de l'aldéhyde, qui manque de deux satellites, se compléter par l'addition d'H et d'un carboxyle (CO. OH)'. M. Erlenmeyer (*B.,* sept. et oct. 68, p. 259), chauffant longtemps en tubes scellés de l'acide lactique avec de l'eau sulfurique, l'a dédoublé sans hydratation, effectuant ainsi la réaction inverse à cela près que l'H et le carboxyle enlevés sont restés unis entre eux :

$$\underbrace{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix}}_{\text{Acide lactique.}} = \underbrace{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C.OH \end{matrix}}_{\text{Aldéhyde.}} + \underbrace{\begin{matrix} H \\ | \\ CO.OH. \end{matrix}}_{\text{Acide formique.}}$$

— 5° L'*acide* β, *para* ou *sarkolactique* (acide lactique des muscles), dont le sel de Zn est bien plus soluble que le lactate et cristallise avec deux, non trois, molécules d'eau, — dont le sel de chaux cristallise avec quatre, non cinq, molécules d'eau, — est, comme son isomère, diatomique monobasique.

On ne peut lui supposer qu'une seule constitution, savoir : $\begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$. Mais cette constitution est légitimée par l'expérience :

(1) C'est ainsi qu'on note l'aldéhyde quand on la considère comme composé incomplet : la notation $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO.H \end{matrix}$ est celle des savants qui considèrent ce corps comme un composé saturé.

M. Wislicenus a montré [1] que l'acide sarkolactique (à l'état de sel) est obtenu par l'action de l'eau potassée sur la cyanhydrine du glycol; or, le glycol étant $\begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix}$, la cyanhydrine est

$\begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CH_2.Cy \end{matrix}$ ou $\begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CA \end{matrix}$, et on sait que l'eau potassée ($H_2O + HKO$) se borne à désazoter (par ses 3 H) le C de Cy en le changeant en kali-carboxyle. Le sarkolactate de potasse est donc, puisque c'est lui qu'on obtient ici, $\begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.OK \end{matrix}$.

— 6° L'*acide pyruvique,* ou *pyroracémique,* encore nommé *acide pyrotartrique liquide* et qui résulte de la *combustion interne* de l'acide tartrique ($C_4H_6O_6 = C_3H_4O_3 + H_2O + CO_2$), est monobasique : il a donc 2 O qui servent à constituer du carboxyle. Le troisième est-il à l'état d'oxhydryle? En d'autres termes, notre acide est-il monatomique (comme l'acide propionique) ou diatomique (comme les acides lactiques)? Pour le savoir, M. Wichelhaus (*B.,* février 68, p. 140 et 141), se rappelant que le chlorure dérivé des acides-alcools par PCl_5 n'est pas entièrement déchloré par l'eau, a traité l'acide pyruvique par excès de PCl_5 et le produit de cette action par l'eau, et a retrouvé dans celle-ci l'acide régénéré. Le troisième O ne fait donc pas partie d'un radical dans cet acide, qui, par suite, ne peut être que $\begin{matrix} CO.H \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$ ou $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$. Pour se décider entre les deux opinions, il faut voir quel est celui des acides lactiques que donnera l'acide pyruvique en fixant H_2. On a trouvé que c'est l'acide lactique ordinaire $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$. L'O en litige est donc, dans l'acide

[1] *Principes de chimie* de M. Naquet, 1re édition, p. 487.

pyruvique, satellite du C médian; en d'autres termes, cet acide a pour constitution

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$$

— 7° L'*acide tartronique,* provenant de la décomposition au dessous de 30° d'une solution d'acide nitrotartrique, ne peut être, avec sa formule brute $C_3H_4O_5$, avec sa triatomicité et sa bibasicité, que

$$\begin{matrix} CO.OH. \\ | \\ CH.OH. \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$$

— 8° L'*acide mésoxalique,* qui résulte, avec l'urée, du dédoublement de l'acide alloxanique ($C_4 \overline{H_2 Ba''} A_2 O_5 + H_2O = C_3 Ba'' O_5 + CA_2H_4O$), ne peut être, avec sa formule brute $C_3H_2O_5$, rien autre chose que

$$\begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CO \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$$

— 9° On ne saurait concevoir d'isomérie dans la formule

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$$

de l'acide propionique. Mais la possibilité d'un parallélisme se montre dès qu'on essaie de chloroïder cette formule.

On sait qu'en traitant l'α lactate de chaux par PCl_5, MM. Wurtz, Ulrich ont obtenu [1] un acide chloropropionique, appelé *acide α,* et qui est liquide [2] :

$$\underbrace{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix}}_{\text{Acide } \alpha \text{ lactique.}} + PCl_5 = POCl_3 + ClH + \underbrace{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHCl \\ | \\ CO.OH \end{matrix}}_{\text{Acide } \alpha \text{ chloropropionique.}}$$

[1] Les détails de cette préparation sont rappelés *B.*, févr. 68, p. 138. M. Buchanan (*C.-r.*, 8 juin 68, p. 1157), les modifiant en quelques points, a pu avoir un produit tout à fait pur dont il a donné la description.

[2] M. Wurtz l'a appelé *acide chlorolactique*.

Cet acide retourne facilement à son générateur : la solution d'α chloropropionate d'Ag, par exemple, donne de l'acide α lactique dès qu'on la fait bouillir :

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH\,Cl \\ | \\ CO.\,OAg \end{matrix} + OH_2 = Cl\,Ag + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH.\,OH \\ | \\ CO.\,OH \end{matrix};$$

HAgO opère de même sur l'acide α chloropropionique.

— Par l'action de $P\,Cl_5$ sur un glycérate, M. Wichelhaus (*B.*, fév. 68, p. 138) a obtenu un autre acide chloropropionique, appelé *acide* β, et qui est solide. Cet acide, avec lequel HAgO, employé en excès, donne un *produit particulier* (qui n'est accompagné que de traces d'un acide lactique), ne peut être que $\begin{matrix} CH_2\,Cl \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.\,OH \end{matrix}$. Si l'autre correspond à l'acide α lactique, il doit, d'après cette formule de constitution, correspondre, lui, à l'acide sarkolactique $\begin{matrix} CH_2.\,OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.\,OH \end{matrix}$. Cette correspondance ne peut pas être facilement vérifiée avec lui, puisqu'il fournit surtout, par HAgO, un *produit particulier* sur le compte duquel nous allons bientôt revenir; mais elle l'est avec son frère, l'*acide* β *iodopropionique* [1], qui, bouilli avec oxyde d'argent aqueux, donne [2], primordialement, de l'acide sarkolactique, et, secondairement (par métamérie que cause une longue ébullition), de l'acide α lactique.

Une autre considération est invoquée par M. Wichelhaus pour établir que, dans l'acide β chloropropionique, Cl est satellite d'un C terminal : c'est la plus grande stabilité des β

[1] Les deux acides iodopropioniques se préparent comme les deux acides chloropropioniques : on fait agir PI_3 sur acide α lactique pour avoir l'un, sur acide glycérique pour avoir l'autre.

[2] M. Wichelhaus, *B.*, août 68, p. 131.

chloropropionates, dont le chlore se sépare moins facilement pour former un chlorure. Or, on sait, dit l'auteur (*B.*, fév. 68, p. 139), que « Cl est plus fortement combiné lorsqu'il est con- » tenu dans un groupe dans lequel le carbone est uni par une » seule affinité. »

— 10° Si, laissant pour un moment de côté les produits chloroïdés, nous cherchons le nombre théorique des acides ternaires complets de la famille, nous trouvons qu'il y en a 9, et qu'il ne saurait y en avoir davantage. Voici, en effet, avec les noms correspondants déjà justifiés, toutes les combinaisons spéculatives que nous permet de faire la théorie des chaînes de carbone :

CH_3 CH_2 , $CO.OH$ Acide propionique.	CH_3 $CH.OH$, $CO.OH$ Acide α lactique.	CH_3 CO , $CO.OH$ Acide pyruvique.
$CH_2.OH$ CH_2 , $CO.OH$ Acide sarkolactique.	$CH_2.OH$ $CH.OH$, $CO.OH$ Acide glycérique.	$CH_2.OH$ CO , $CO.OH$
$CO.OH$ CH_2 , $CO.OH$ Acide malonique.	$CO.OH$ $CH.OH$, $CO.OH$ Acide tartronique.	$CO.OH$ CO . $CO.OH$ Acide mésoxalique.

On remarquera qu'il y a un des groupements du tableau ci-dessus auquel nous n'avons pas encore donné de nom. C'est celui d'un acide qui représente précisément le *produit particulier* obtenu par l'action, — déchlorante et oxhydrylante d'une part, déshydrogénante et oxydante de l'autre, — de Ag_2O humide sur l'acide β chloropropionique $\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$. Ce nouvel acide,

dû à M. Wichelhaus (*B.*, fév. 68, p. 139) et dont la formule brute est $C_3 H_4 O_4$ (la même que celle de l'acide malonique), peut être considéré comme de l'acide carboxyl-acétique $C_2 \overline{H_3 (CO_2 H)'} O_2$: d'où le nom d'*acide carbacétoxylique* que lui a donné son auteur. Sa formule rationnelle $\begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CO \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$, qui le différentie de l'acide malonique, est justifiée : (*a*) par sa monobasicité ; (*b*) par sa transformation [1] en acide pyruvique $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$ sous l'influence de la *réaction hydrogénante*, transformation qui correspond à celle de l'acide sarkolactique $\begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$ en acide propionique $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$ qu'opère aussi IH à chaud.

— 11° *Il suit de ce qui précède qu'il y a, théoriquement, deux propylglycols*, dont l'un $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix}$ correspond à l'acide α lactique $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$ et à l'acide α chloropropionique $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH\,Cl \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$, alors que l'autre $\begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix}$ correspond à l'acide sarkolactique $\begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$ et à l'acide β chloropropionique $\begin{matrix} CH_2\,Cl \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$.

[1] M. Wichelhaus, *B.*, août 68, p. 130.

On n'en connaît qu'un, et c'est le premier, car il donne l'acide α lactique par son oxydation platinique. A cause de la position de ses oxhydryles alcooliques, on doit le considérer comme isopropylglycol, — de sorte que l'orthopropylglycol est encore à découvrir. La nature isalcoolique du propylglycol connu est encore démontrée par ce fait que ce propylglycol, par oxydation poussée plus loin que l'acide-alcool, ne fournit pas d'acide bibasique : l'acide malonique $\begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.OH \end{array}$ doit être l'acide $C_nH_{2n-2}O_4$ de l'orthopropylglycol $\begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2.OH \end{array}$.

§ IV. — *Constitution de la mono et de la dichlorhydrine.* — M. Buff (*B.*, août 68, p. 123), par l'amalgame de sodium, a transformé la monochlorhydrine (en solution dans l'éther aqueux exempt d'alcool) en propylglycol, reconnu par la production de l'acide lactique ordinaire, si on l'oxyde à l'aide du noir de platine. Or, comme nous venons de voir que le propylglycol connu est de l'isopropylglycol $\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{array}$, on doit conclure que la monochlorhydrine est $\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{array}$.

Le même savant, dans les mêmes circonstances, a transformé la dichlorhydrine en isopropylol, reconnu par la production d'acétone si on l'oxyde par mélange de bichrômate de potasse et d'acide sulfurique :

$$(C_3H_5)''' \overline{(OH)' Cl_2} + HgNa_2 + H_2O = 2ClNa + HgO + C\ H_8O.$$

Or, comme l'isopropylol est $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$, il en conclut que la dichlorhydrine est $\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix}$.

§ V. — *Sarkosine et alanine.* — On sait qu'il y a deux isomères ayant la formule du glycocolle de la famille propylique.

M. Volhard a prouvé (PF., VI, 428) que c'est la sarkosine qui est le véritable homologue du glycocolle $\begin{matrix} CH_2.AH_2 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$: elle est donc du groupe de l'orthopropylglycol ou (ce qui revient au même, mais que son nom rappelle) de la sous-famille sarkolactique; c'est dire qu'elle a pour formule développée $\begin{matrix} CH_2.AH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$.

Aussi, M. Buchanan (*C.-r.*, 1[er] sem. 68, p. 1159) la croit-il préparable par l'action de AH_3 sur l'acide β chloropropionique $\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$.

On sait que les glycocolles, par AHO_2, fournissent leur acide-alcool correspondant : or, l'alanine, en semblable circonstance, donne l'acide α lactique. On l'obtient, en outre, sans doute à l'état de combinaison avec le ClH formé en même temps, par l'action de AH_3 sur l'acide α chloropropionique. Elle est donc du groupe de l'isopropylglycol et a pour formule développée $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH.AH_2 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$.

§ VI. — M. Mulder (*B.*, mars 68, p. 219) a étudié un com-

posé qui paraît être le sulfocarbonate d'un ***diammonium à radical diatomique de la famille propylique***. Ce composé a été préparé pour la première fois par M. Hlasiwetz, qui l'a obtenu en faisant agir AH_3 et CS_2 sur acétone. M. Mulder a fait la chose en deux temps. — 1° Action d'AH_3 sur sulfure de carbone :

$$12\,AH_3 + 5\,CS_2 = \underbrace{CS_3(AH_4)_2}_{\text{Sulfocarbonate d'Am.}} + 2\underbrace{(CA)'S(AH_4)'}_{\text{Sulfocyanate d'Am.}} + S(AH_4)_2 + 2\underbrace{\left[A\left\{\begin{matrix}(CS.SAH_4)'\\ H_2\end{matrix}\right.\right]}_{\text{Sulfocarbamate d'Am.}}.$$

Le sulfocyanate et le sulfure d'Am ne réagissent pas sur l'acétone. Le sulfocarbamate, avec l'acétone, produit un corps particulier. — 2° C'est le sulfocarbonate qui donne le composé Hlasiwetz :

$$\underbrace{CS_3(AH_4)_2}_{\text{Sulfocarbonate d'Am.}} + \underbrace{3\,C_3H_6\,O}_{\text{Acétone.}} = \underbrace{CS_3\,[A_2\,\overline{H_2\,(C_3\,H_6)''_3}]''}_{\text{Sulfocarbonate d'acétonium.}} + 3\,H_2\,O.$$

M. Mulder appelle, en effet, *acétonium* le diammonium à radical diatomique dont il admet ici l'existence. Par l'action de l'acide oxalique sur le composé Hlasiwetz, il a obtenu l'oxalate d'acétonium $C_2O_4\,[A_2\overline{H_2\,(C_3\,H_6)''_3}]''$; mais, en traitant ce sel par la potasse, il n'a pas pu avoir la ***prétendue acétonine*** $A_2\,(C_3\,H_6)''_3$.

ART. 2. — Famille allylique ou acrylique.

§ Ier. — *Quelle est la constitution de l'allyle? Quelle est celle du propylène?* — Ces deux questions ont été incidemment abordées dans un Mémoire de M. Wurtz (*C.-r.*, 15 juin 68, p. 1182) :

(*a*) *Allyle.* — L'allylol ($C_3\,H_6\,O$) a un acide monatomique à 2O qui lui correspond : il renferme donc un groupe $CH_2.OH$ et ne peut être par conséquent que $\begin{matrix}CH_2\\ \Vert\\ CH\\ \vert\\ CH_2.OH\end{matrix}$, car, s'il était

$\begin{array}{l} CH \\ \vert \\ CH_2 \\ \vert \\ CH_2.OH \end{array}$ ou $\begin{array}{l} CH_3 \\ \vert \\ C \\ \vert \\ CH_2.OH \end{array}$, il n'aurait aucune stabilité par suite de l'impossibilité d'échanger deux atomicités entre les deux autres C, dont un alors réclamerait impérieusement les deux satellites complémentaires. Un éther iodhydrique ne différant de son alcool que par remplacement de l'oxhydryle par I, l'iodure d'allyle est alors $\begin{array}{l} CH_2 \\ \Vert \\ CH \\ \vert \\ CH_2.I \end{array}$, et par suite l'allyle ($\frac{1}{2}$ molécule) est $\begin{array}{l} CH_2 \\ \Vert \\ CH \\ \vert \\ CH_2 \end{array}$: opinion que, du reste, partage M. Frankland.

(*b*) *Propylène* (le seul connu jusqu'ici). — 1° On l'obtient par substitution inverse opérée sur l'iodure d'allyle $\begin{array}{l} CH_2 \\ \Vert \\ CH \\ \vert \\ CH_2\ I \end{array}$: première raison pour qu'il soit $\begin{array}{l} CH_2 \\ \Vert \\ CH \\ \vert \\ CH_3 \end{array}$. — 2° L'isopropylol $\begin{array}{l} CH_3 \\ \vert \\ CH.OH \\ \vert \\ CH_3 \end{array}$ a pour iodure correspondant $\begin{array}{l} CH_3 \\ \vert \\ CH.I \\ \vert \\ CH_3 \end{array}$; or, cet iodure-là s'obtient (M. Erlenmeyer) par addition de IH au propylène; le propylène est donc $\begin{array}{l} CH_2 \\ \Vert \\ CH \\ \vert \\ CH_3 \end{array}$ (ou $\begin{array}{l} CH_3 \\ \vert \\ CH \\ \Vert \\ CH_2 \end{array}$, ce qui est absolument la même chose). — 3° L'aldéhyde propionique étant de l'hydrure de propionyle $\begin{array}{l} CH_3 \\ \vert \\ CH_2 \\ \vert \\ CO.H \end{array}$, l'acétone ne peut être que du méthylure d'acétyle $\begin{array}{l} CH_3 \\ \vert \\ CO \\ \vert \\ CH_3 \end{array}$.

Traitée par P Cl_5, l'acétone échange, selon la règle, son O contre 2 Cl, fournissant un dichlorure de propylène particulier, le *méthylchloracétal*, qui est donc $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C\,Cl_2 \\ | \\ CH_3 \end{array}$. Celui-ci, par potasse alcoolique (qui lui fait perdre un Cl H), donne du propylène chloré, qui est conséquemment $\begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ C\,Cl \\ | \\ CH_3 \end{array}$, d'où l'on déduit encore $\begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_3 \end{array}$ pour la constitution du propylène.

— Nous venons de voir que les chloroïdures d'allyle sont $\begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_2.X\lambda \end{array}$, tandis que les propylènes chloroïdés sont $\begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ C\,X\lambda \\ | \\ CH_3 \end{array}$. On s'explique par là l'isomérie de ces corps, que nous avons exposée au livre I : les premiers sont éthers chloroïdhydriques de l'allylol, et ce sont eux, comme vient de s'en assurer M. Tollens (*C.-r.*, 21 décembre 68, p. 1263), que MM. Hoffmann et Cahours ont jadis obtenus en traitant l'allylol par $PX\lambda_5$. M. Tollens a particulièrement préparé le brômure d'allyle (*B.*, janv. 69, séance du 18 décembre 68, p. 3), dont il a montré les différences avec le propylène brômé. (Voir, du reste, p. 35 et 36.)

§ II. — *Action de la potasse sur l'acroléine.* — Elle donne, selon M. Claus (*B.*, juillet 68, p. 45) un peu d'acide acrylique, mais surtout un *polymère de l'acroléine* ayant des qualités acides et une condensation probable qui lui ont fait donner le nom d'*acide hexacrolique*. Cet acide est très stable : l'Hg Na_2 ne le modifie pas, et l'on sait pourtant avec quelle facilité l'acroléine et l'acide acrylique (composés incomplets) fixent de l'H. Les hexacrolates donnent à la distillation une huile jaunâtre d'une odeur repoussante, que l'auteur se propose d'étudier.

§ III. — *Constitution de l'acide acrylique.* — L'allylol étant (voir plus haut) $\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix}$, l'acide acrylique ne peut être que $\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$. Si on le traite par Br, dont il fixe deux atomes ([1]), on disloque le double chaînon d'en haut, et on a de l'acide dibromopropionique $\begin{matrix} CH_2\,Br \\ | \\ CH_2\,Br \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$.

§ IV. — *De l'éther formique de l'allylol comme produit accessoire de la préparation de l'acide formique par acide oxalique et glycérine;* MM. Tollens, Kempf et Weber (*B.*, août 68, p. 83). — Ce formiate d'allyle $\left.\begin{matrix}(CHO)' \\ (C_3\,H_5)'\end{matrix}\right\}O$ se produit en cette circonstance, — peut-être par décomposition de la glycérine causée par une température trop élevée, — en quantité assez grande pour mériter d'être séparé en cas d'application de cet éther.

Comme ce produit n'avait pas encore été préparé, les auteurs l'ont étudié après sa purification : liquide incolore, à odeur irritante d'essence de moutarde, etc.

§ V. — *Action de AH_3 sur la trichlorhydrine.* — Par cette action, sous chaleur et pression, M. Engler (*B.*, fév. 68, p. 134) a obtenu la *di-monochlorallyl-amine* (à l'état de chlorhydrate que potasse a ensuite décomposé) :

$$2\,(C_3\,H_5)'''\,Cl_3 + 4\,AH_3 = 3\,Cl\,(AH_4) + Cl\,H\,A\left\{\begin{matrix}(C_3\,\overline{H_4\,Cl})' \\ (C_3\,\overline{H_4\,Cl})'. \\ H\end{matrix}\right.$$

Cette base précipite les sels métalliques; l'auteur a préparé son

([1]) M. Wichelhaus, *Ann. ch. et ph.*, avril 68, p. 507.

chloroplatinate (précipité cristallin jaune). — En la traitant, toujours sous chaleur et pression, par l'éther iodhydrique, M. Engler a obtenu une combinaison intégrale qui, détruite par la potasse, a donné la *dimonochlorallyl-éthyl-amine* $A \left\{ \begin{array}{l} (C_3 \overline{H_4 Cl})' \\ (C_3 \overline{H_4 Cl})' \\ (C_2 H_5)' \end{array} \right.$: il a fait encore le chloroplatinate de cette monamine tertiaire. — Il a constaté que cette monamine tertiaire se combine encore avec l'iodure d'éthyle pour former sans doute l'iodure métallique final IA $(C_3 \overline{H_4 Cl})'_2 (C_2 H_5)'_2$, *iodure de dimonochlorallyl-diéthyl-ammonium.*

— Ce travail est intéressant, au point de vue théorique, en ce qu'il nous fait voir l'allyle, — qui, monatomique dans le propylène iodé, était devenu triatomique dans le traitement de ce propylène iodé par le brôme, — revenant par la chaleur à la qualité monatomique. Dans la préparation artificielle de la glycérine de M. Wurtz, on passe de l'allyle des essences sulfurées à l'allyle des corps gras ou *glycéryle :* ici, nous revenons de l'allyle des corps gras à l'allyle (monochloré) des essences sulfurées.

VI. — *Nouveaux faits concernant la thiosinnamine,* communiqués, en avril 68, à l'Académie des Sciences de Vienne, par M. Maly (Journal l'*Institut,* 68, p. 320). — La thiosinnamine est de l'*allylurée-sulfurée* $A_2 \left\{ \begin{array}{l} (CS)'' \\ (C_3 H_5)' . H \\ H_2 \end{array} \right. = \begin{array}{l} A \left\{ \begin{array}{l} H_2 \\ (CS)'' \end{array} \right. \\ A \left\{ \begin{array}{l} H \\ (C_3 H_5)' \end{array} \right. \end{array}$. Elle fixe 2I, grâce à l'intervention de la pentatomicité d'un des A, et donne ainsi un *diiodure :* mais l'un des I peut s'échanger facilement avec le Cl de Cl Ag, ce qui donne un *iodo-chlorure de thiosinnamine,* tandis que la présence de l'autre I ne se constate que par destruction de la molécule. Elle fixe aussi 2 (CA); elle fixe de même les iodures de radicaux alcooliques monaffines (iodures d'éthyle, d'allyle, etc.)

Si l'on fait agir, à chaud, $SO_4 H_2$ dilué sur le dicyanure dont

nous venons d'indiquer la formation, on élimine les 2 A des 2 Cy à l'état de deux imidogènes (AH)″ qui, s'échangeant contre 2 O″, remplacent les deux cyanogènes par deux oxalyles, oxalyles qui occupent les deux atomicités laissées vacantes par le départ des 2 H (1), — et on a ainsi de l'*oxalylthiosinnamine* $A_2 \left\{ \begin{matrix} (CS)'' \\ (C_3H_5)' \\ (C_2O_2)'' \end{matrix} \right.$. H. — Qu'est ce composé? une urée ou une oxamide? C'est une urée, car le radical (CS)″ y est plus solide que le radical $(C_2O_2)''$, comme le prouve la facilité avec laquelle la solution aqueuse de ce corps donne, par la baryte, un précipité d'oxalate, avec régénération de la thiosinnamine :

$$\underbrace{\begin{matrix} A \\ A \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} (C_2O_2)'' \\ (CS)'' \\ H \\ (C_3H_5)' \end{matrix} \right.}_{\text{Oxalylthiosinnamine.}} + \underbrace{\begin{matrix} H_2 \\ Ba'' \end{matrix} \Big\} O_2}_{\text{Eau de baryte.}} = \underbrace{\begin{matrix} A \\ A \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ (CS)'' \\ H \\ (C_3H_5)' \end{matrix} \right.}_{\text{Thiosinnamine.}} + \underbrace{\begin{matrix} (C_2O_2)'' \\ Ba'' \end{matrix} \Big\} O_2.}_{\text{Oxalate de baryte.}}$$

De là le nom d'*urée oxalyl-sulfocarbonyl-allylique* que l'auteur donne à ce dérivé.

Le sulfonitrate d'argent change l'urée oxalyl-sulfocarbonyl-allylique en *urée oxalyl-allylique* et celle-ci en oxalate d'argent et *urée allylique*.

Art. 3. — Famille silico-propionique.

La monochlorhydrine éthylsilicique de MM. Friedel et Crafts est facilement et abondamment obtenue (2) par trois molécules d'alcool absolu tombant goutte à goutte sur une de $Si\,Cl_4$, opération suivie d'une distillation fractionnée :

$$Si\,Cl_4 + 3\,C_2H_5.OH = Si\,\overline{Cl\,(C_2H_5O)'_3} + 3\,Cl\,H.$$

(1) Les 2 O des oxalyles sont fournis par $2\,H_2O$, dont les 4 H, s'ajoutant aux 2 AH, forment $2\,AH_3$ qui s'unissent aux 2 H de SO_4H_2 pour faire les 2 Am du produit concomitant SO_4Am_2. Voici, du reste, la réaction exprimée en formules brutes : $C_6H_8A_4S + 2\,H_2O + SO_4H_2 = C_6H_8A_2SO_2 + SO_4Am_2$.

(2) MM. Friedel et Ladenburg, *C.-r.*, 20 avril 68, p. 816.

Deux molécules de ce corps réagissent violemment sur une de zinc-éthyle si on ajoute un peu de Na et si on chauffe un peu :

$$2\,Si\,\overline{Cl\,(C_2\,H_5\,O)'_3} + Zn\,(C_2H_5)'_2 = Cl_2Zn + 2\,Si\,\overline{(C_2H_5)'\,(C_2H_5O)'_3}.$$

Si la réaction a lieu molécule pour molécule, on a un produit bouillant plus bas, qui est $Si\,\overline{(C_2\,H_5)'_2\,(C_2\,H_5\,O)'_2}$ et qui provient sans doute d'une réduction du produit précédent opérée, au moment où il se forme, par le zinc-éthyle.

Mais revenons au produit primitif, à celui qui correspond à l'intervention de deux molécules de monochlorhydrine éthylsilicique. C'est un liquide à odeur agréable d'éther silicique, que la potasse très concentrée saponifie vivement à chaud en nous en faisant ainsi connaître la nature :

$$Si\,C_2\,H_5\,(C_2\,H_5\,O)'_3 + \underbrace{HKO + H_2\,O}_{\text{Solution de potasse.}} = Si\,C_2\,H_5\,O_2\,K + \underbrace{3\,C_2\,H_6\,O.}_{\text{Alcool.}}$$

MM. Friedel et Ladenburg rapprochent cette saponification de celle de l'éther formique tribasique de Kay :

$$CH\,(C_2\,H_5\,O)'_3 + HKO + H_2\,O = CH\,O_2\,K + 3\,C_2\,H_6\,O.$$

On voit que c'est la même chose si, au lieu de $(CH)'''$, on met $(\overline{Si\,C_2}\,H_5)'''$, radical *silico-allyle* (¹). Le sel de la deuxième réaction, accompagnant les trois molécules d'alcool régénéré, est un formiate, ce qui a fait donner le nom d'*éther formique tribasique* au produit-Kay ; — le sel de la première réaction, accompagnant les trois molécules d'alcool régénéré, est un silico-propionate, qui fera donner à l'éther générateur le nom (parallèle) d'*éther silico-propionique tribasique*. Mais, de même

(¹) MM. Friedel et Ladenburg emploient la particule *silico* pour les types qui ne sont que partiellement silicés et la particule *silici* pour ceux qui le sont entièrement : ainsi $(Si_3\,H_5)'''$ serait le *silici-allyle*.

qu'à la condensation C_1 nous avons appelé l'éther-Kay *glycérine méthylique triéthylée,* — de même nous pouvons nommer notre éther actuel *glycérine silico-propionique triéthylée,* en le représentant, à cet effet, par $\left.\begin{matrix}\overline{(Si\,C_2\,H_5)}'' \\ (C_2\,H_5)'_3\end{matrix}\right\} O_3$.

CHAPITRE V.

CONDENSATION C_4. — FAMILLE BUTYRIQUE.

Après quelques particularités concernant 1° l'acide succinique ordinaire, 2° les acides tartriques, — nous traiterons de la constitution des divers acides de la Famille.

§ Ier. — *Particularités concernant l'acide succinique ordinaire.* — Mentionnons d'abord, en renvoyant à l'article *Xylochimie,* l'explication que nous donnerons là de la formation de l'acide succinique qui existe dans l'ambre.

— Et parlons maintenant d'un dérivé de cet acide qu'on est en train de découvrir : l'*acide thiosuccinique* $\left.\begin{matrix}(C_4 H_4 O_2)'' \\ H_2\end{matrix}\right\} S_2$.

Le chlorure de succinyle réagit très vivement sur le mercaptide de plomb, en donnant très probablement par parallélisme avec ce que nous verrons pour les acides thiobenzoïque et thiocinnamique (Condensations C_7 et C_9) :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C_4 H_4 O_2)' \\ Cl_2\end{matrix}\right\}}_{\text{Chlorure de succinyle.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}Pb' \\ (C_2 H_5)'_2\end{matrix}\right\} S_2}_{\text{Mercaptide de plomb.}} = Pb\,Cl_2 + \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_4 H_4 O_2)' \\ (C_2 H_5)'_2\end{matrix}\right\} S_2}_{\text{Éther thiosuccinique.}};$$

et cet éther, dont MM. Engelhardt, Latschinoff et Malyscheff (*B.,* déc. 68, p. 473) poursuivent l'étude, est très probablement saponifiable comme il suit par le sulfhydrate de potasse :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C_4 H_4 O_2)' \\ (C_2 H_5)'_2\end{matrix}\right\} S_2}_{\text{Éther thiosuccinique.}} + 2\underbrace{\left(\left.\begin{matrix}H \\ K\end{matrix}\right\} S\right)}_{\text{Sulfhydrate de potasse.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_4 H_4 O_2)' \\ K_2\end{matrix}\right\} S_2}_{\text{Thiosuccinate.}} + 2\underbrace{\left[\left.\begin{matrix}H \\ (C_2 H_5)'\end{matrix}\right\} S\right]}_{\text{Mercaptan.}}.$$

§ II. — *Particularités concernant les acides tartriques.* — Démontrons d'abord leur tétratomicité bibasique, après quoi nous exposerons des résultats qui, s'ils étaient confirmés, por-

teraient une grave atteinte à la loi de Pelouze concernant la pyrolyse des acides polybasiques.

— 1° *Les acides tartriques sont bibasiques, mais tétratomiques;* M. Perkin (*B.*, mars 68, p. 222). — Dans l'éther tartrique, ou tartrate diéthylique, on peut remplacer un atome (un seul ici) d'H par du benzoyle :

$$\underbrace{C_4\,\overline{H_4\,(C_2\,H_5)'_2}\,O_6}_{\text{Éther tartrique.}} + \underbrace{(C_7\,H_5\,O)'\,Cl}_{\text{Chlorure de benzoyle.}} = Cl\,H + \underbrace{C_4\,\overline{H_3\,(C_7\,H_5\,O)'\,(C_2\,H_5)'_2}\,O_6}_{\text{Éther benzoyltartrique.}}.$$

Mais, si l'on emploie le chlorure d'acétyle, on peut remplacer un ou deux atomes, et avoir *éther monacétyl-tartrique* $C_4\,\overline{H_3\,(C_2\,H_3\,O)'\,(C_2\,H_5)'_2}\,O_6$, ou *éther diacétyl-tartrique*

$$C_4\,\overline{H_2\,(C_2\,H_3\,O)'_2\,(C_2\,H_5)'_2}\,O_6.$$

On peut encore mettre deux radicaux d'acides dans l'éther tartrique, en traitant l'éther benzoyltartrique par le chlorure d'acétyle : on a ainsi l'*éther acétyl-benzoyl-tartrique*

$$C_4\,\overline{H_2\,(C_2\,H_3\,O)'\,(C_7\,H_5\,O'\,(C_2\,H_5)'_2}\,O_6,$$

éther que la potasse change en alcool, acétate, benzoate et tartrate.

L'auteur, par chlorure d'acétyle sur acide tartrique sec, a préparé l'*anhydride diacétyl-tartrique,* qui, attirant l'humidité de l'air, devient *acide diacétyl-tartrique,* acide bibasique.

Par l'action de Na sur l'éther tartrique, M. Perkin a obtenu l'*éther tartrique monosodé* $C_4\,\overline{H_3\,Na\,(C_2\,H_5)'_2}\,O_6$ et l'*éther tartrique bisodé* $C_4\,\overline{H_2\,Na_2\,(C_2\,H_5)'_2}\,O_6$.

Il résulte de ces faits que l'acide tartrique renferme deux atomes d'H métallique, et deux atomes d'H indifféremment substituables par métalloïde ou par métal.

M. Perkin a préparé les mêmes dérivés avec l'acide racémique, et a vu l'isomérie se maintenir dans tous ces dérivés. On peut donc dire aussi que l'acide paratartrique est bibasique, mais tétratomique.

— 2° La distillation de l'acide tartrique a été l'objet d'une

étude de M. Sacc, qui modifierait certains des résultats que l'on croyait acquis à la science : ce savant (*C.-r.,* 28 déc. 68, p. 1357) n'aurait pu préparer l'acide pyrotartrique par les procédés indiqués dans les Traités de chimie, et aurait trouvé de l'acide acétique parmi les produits volatils de la distillation sèche de l'acide tartrique, ce qu'il explique par la réaction

$$\underbrace{2\,C_4H_4O_5}_{\text{Ac. tartrique anhydre.}} = \underbrace{2\,C_2H_4O_2}_{\text{Ac. acétique.}} + C + 3\,CO_2,$$

réaction qui, si elle était confirmée, battrait quelque peu en brèche la théorie de la formation des acides pyrogénés par ***combustion interne*** des acides polybasiques générateurs, combustion produisant seulement n H_2O et m CO_2.

§ III. — *Constitution des acides de la condensation C_4.* — 1° Parlons d'abord des *divers acides butyriques.*

Nous avons vu, pages 53 et 54, que l'action du sodium sur l'éther acétique produit la sodacétone carbonate d'éthyle et le sodacétate d'éthyle, et que, si l'action subséquente d'un iodure alcoolique donne des acétones condensées à éthylcarboxyle avec le premier de ces produits, elle fournit avec le second des éthers condensés d'acides $C_nH_{2n}O_2$. Il n'y a qu'à saponifier ces éthers pour avoir les acides correspondants.

Ce procédé d'obtention des acides $C_nH_{2n}O_2$, que MM. Frankland et Duppa ont signalé il y a quatre ans à l'Institut [1], leur a permis d'obtenir :

(*a*) Un premier métamère de l'éther butyrique (l'éther éthacétique),

$$\underbrace{\begin{matrix}CH_3\\ |\\ CO.\,OC_2H_5\end{matrix}}_{\text{Ether acétique.}} + \underbrace{Na = H}_{\substack{\text{Pour prendre molécules}\\ \text{entières, il faudrait}\\ \text{tout doubler.}}} + \underbrace{\begin{matrix}CH_2Na\\ |\\ CO.\,OC_2H_5\end{matrix}}_{\text{Éther sodacétique.}} \text{(1}^{re}\text{ réaction),}$$

[1] *C.-r.*, 24 avril 65, p. 853. Nous rappelons ces résultats, non seulement à ceux de la question soulevée par M. Siersch, mais parce qu'un travail des mêmes auteurs, de 1868, en est la suite.

$$\text{et}\ \underbrace{\begin{matrix}CH_2\,Na\\ CO.\,OC_2\,H_5\end{matrix}}_{\text{Éther sodacétique.}} + \underbrace{(C_2\,H_5)'\,I}_{\text{Iodure d'éthyle.}} = Na\,I + \underbrace{\begin{matrix}CH_2\,(C_2\,H_5)'\\ |\\ CO.\,OC_2\,H_5\end{matrix}}_{\text{Éther éthacétique.}}\ \text{(2}^{e}\ \text{réaction),}$$

— qui, saponifié, a donné un premier métamère de l'acide butyrique (l'acide éthacétique);

(*b*) Un autre métamère du même éther butyrique (l'éther diméthacétique), par substitution de 2 Na à 2 H dans l'éther acétique et action subséquente de l'iodure de méthyle; la saponification de cet éther diméthacétique a fourni un deuxième métamère de l'acide butyrique (l'acide diméthacétique);

Car un corps de la composition de l'acide butyrique peut être obtenu ou par l'introduction du propyle dans l'acide formique $C\left\{\begin{matrix}(C_3\,H_7)'\\ O\\ OH\end{matrix}\right.$ (acide propylformique ou orthobutyrique), ou par l'introduction de l'éthyle dans l'acide acétique $\begin{matrix}CH_2\,(C_2\,H_5)'\\ |\\ CO.\,OH\end{matrix}$ (acide éthacétique), ou par l'introduction de deux méthyles dans l'acide acétique $\begin{matrix}CH\,(CH_3)'_2\\ |\\ CO.\,OH\end{matrix}$ (acide diméthacétique).

— 2° Passons à l'acide-alcool.

C'est avec du butylène provenant de la pyrolyse de l'amylol que M. Wurtz (¹) a préparé le butylglycol. Or, M. Boutlerow a prouvé (*B.*, juin 68, p. 471) que ce butylène est carbinolique, c'est à dire $C\left\{\begin{matrix}(CH_3)'_2\\ CH_2\end{matrix}\right.$. Le butylglycol doit donc être

$$C\left\{\begin{matrix}CH_3)'_2\\ CH_2.\,OH\\ OH\end{matrix}\right. \quad \text{ou} \quad \begin{matrix} & & H & & \\ & & HCH & & \\ H & & | & & \\ HC & - & C & - & CH_2.\,OH,\\ H & & (OH)' & & \end{matrix}$$

et, par suite, l'*acide oxhydryl* ou *oxybutyrique* a pour constitution

(¹) *Ann. ch. et ph.*, déc. 68, p. 431.

$$C \begin{cases} (CH_3)'_2 \\ CO.OH \\ OH \end{cases} \quad \text{ou} \quad \begin{matrix} & & H & & \\ & & HCH & & \\ H & & | & & \\ HC & - & C & - & CO.OH. \\ H & & (OH)' & & \end{matrix}$$

— 3° Arrivés au type bibasique, nous nous trouvons en présence de *deux acides succiniques,* dont l'isomérie continue celle des acides chloroïdo-propioniques, et, par suite, des acides lactiques (voir p. 208). M. de Reichter (*B.*, déc. 68, p. 455) a prouvé, en effet, que l'*acide* β *cyanopropionique,* obtenu par double décomposition entre Cy K et l'acide β iodopropionique, étant traité par la potasse, donne de l'acide succinique ordinaire, que ce fait conduit à appeler *acide* β *succinique :*

$$\underbrace{\begin{matrix} CH_2\,(CA)' \\ | \\ CH_2\,(CO.OH)' \end{matrix}}_{\text{Ac. } \beta \text{ cyanopropionique.}} + 2\,HKO = \underbrace{\begin{matrix} CH_2\,(CO.OK)' \\ | \\ CH_2\,(CO.OK)' \end{matrix}}_{\text{Ac. succinique ordinaire ou } \beta \text{ succinique.}} + AH_3;$$

tandis que M. Wichelhaus (*B.*, 2ᵉ sem. 67, p. 108), traitant de même l'*acide* α *cyanopropionique,* obtenu par double décomposition entre Cy K et l'acide α chloropropionique, a préparé un autre acide succinique, méritant le nom d'*acide para* ou α *succinique :*

$$\underbrace{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH\,(CA)'\,(CO.OH)' \end{matrix}}_{\text{Acide } \alpha \text{ cyanopropionique.}} + 2\,HKO = \underbrace{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH\,(CO.OK)'\,(CO.OK)' \end{matrix}}_{\text{Acide } \alpha \text{ ou parasuccinique.}} + AH_3.$$

L'acide parasuccinique, selon MM. Eller et Wichelhaus (*B.*, nov. 68, p. 405), selon M. de Richter (*B.*, déc. 68, p. 456), fond plus tôt que l'acide du succin, et ses sels ne précipitent pas les sels ferriques.

L'éthylène étant $\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix}$ et l'éthylidène (radical théorique de l'aldéhyde considérée comme $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH.\,O \end{matrix}$, c'est à dire comme composé complet et comme isomère de l'oxyde d'éthylène) étant

$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH \end{matrix}$, on doit considérer l'*acide succinique ordinaire comme éthylène dicarboxyluré* et l'*acide parasuccinique comme éthylidène dicarboxyluré.*

La première de ces conclusions est confirmée par l'action de la potasse sur le dicyanure d'éthylène, qui donne (M. Maxwell Simpson) l'acide succinique ordinaire :

$$\underbrace{\begin{matrix} CH_2\,(CA)' \\ | \\ CH_2\,(CA') \end{matrix}}_{\text{Cyanure d'éthylène.}} + \underbrace{4\,H_2\,O}_{\text{Alter ego de la potasse.}} = \underbrace{\begin{matrix} CH_2\,(CO.\,OH)' \\ | \\ CH_2\,(CO.\,OH)' \end{matrix}}_{\text{Acide succinique ordinaire ou } \beta \text{ succinique.}} + 2\,AH_3.$$

Mais la seconde semble infirmée par une expérience de MM. Erlenmeyer et Mullhaeuser (*B.,* avril 68, p. 316), qui, partant du chlorure d'éthyle monochloré que M. Beilstein a montré être le chlorure d'éthylidène $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH\,Cl_2 \end{matrix}$, le transformant en dicyanure et le traitant ensuite par potasse, ont obtenu l'acide succinique ordinaire, contrairement à l'égalité suivante :

$$\underbrace{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH\,(CA)'_2 \end{matrix}}_{\text{Cyanure d'éthylidène.}} + \underbrace{4\,H_2\,O}_{\text{Alter ego de la potasse.}} = \underbrace{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH\,(CO.\,OH)'_2 \end{matrix}}_{\text{Ac. para ou } \alpha \text{ succinique.}} + 2\,AH_3.$$

Mais, comme ce n'est qu'au dessus de 200° que Cy K exerce son action sur le dichlorure d'éthylidène quand on essaie de le changer en dicyanure, MM. Erlenmeyer et Mullhaeuser pensent que cette haute température a déjà changé ce chlorure $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH\,Cl_2 \end{matrix}$ en chlorure d'éthylène $\begin{matrix} CH_2\,Cl \\ | \\ CH_2\,Cl \end{matrix}$. Ils essaieront de vérifier cette induction par l'expérience.

— 4° L'*acide malique est de l'acide oxhydryl-β succinique,* comme l'a prouvé M. Kékulé en monobromant l'acide succinique ordinaire et le traitant ensuite par HAgO :

$$\underbrace{\begin{matrix}\overline{CH\,Br}\,(CO.\,OH)' \\ \overset{|}{CH_2}\,(CO.\,OH)'\end{matrix}}_{\text{Ac. monobromo } \beta \text{ succinique.}} + \underbrace{H\,Ag\,O}_{\text{Oxyde d'argent humide.}} = \underbrace{\begin{matrix}\overline{CH\,(OH)'}\,(CO.\,OH)' \\ \overset{|}{CH_2}\,(CO.\,OH)'\end{matrix}}_{\text{Acide malique.}} + Br\,Ag.$$

Il est, du reste, triatomique bibasique, comme le veut cette formule de constitution, — et, privé de son O oxhydrylique par la *réaction hydrogénante* employée avec modération, il redonne l'acide succinique ordinaire, ou β succinique.

— 5° *Il y a deux acides paratartriques,* qui correspondent vraisemblablement aux deux acides succiniques. Ce sont :

(*a*) L'acide paratartrique ordinaire, qui est probablement (c'est encore à chercher) de l'acide dioxhydryl-α succinique;

Et (*b*) L'*acide dioxhydryl-β succinique* de M. Kékulé, obtenu en dibromant l'acide succinique ordinaire pour le débromer ensuite (et le dioxhydryler) par l'oxyde d'argent humide :

$$\underbrace{\begin{matrix}\overline{CH\,Br}\,(CO.\,OH)' \\ \overset{|}{\overline{CH\,Br}}\,(CO.\,OH)'\end{matrix}}_{\text{Acide dibromo } \beta \text{ succinique.}} + 2\,H\,Ag\,O = \underbrace{\begin{matrix}\overline{CH\,(OH)'}\,(CO.\,OH)' \\ \overset{|}{\overline{CH\,(OH)'}}\,(CO.\,OH)'\end{matrix}}_{\text{Acide dioxhydryl-}\beta \text{ succinique.}} + 2\,Br\,Ag.$$

Ce dernier est, du reste, tétratomique bibasique comme l'acide paratartrique ordinaire, et ainsi que le veut la formule de constitution ci-dessus, — et, privé de ses O oxhydryliques par la *réaction hydrogénante*, il redonne l'acide succinique ordinaire, ou β succinique, lequel doit être accompagné sans doute d'une plus ou moins grande proportion d'acide malique.

La constitution de ce dernier et nouvel acide paratartrique a été confirmée par M. Strecker (*B.*, sept. et oct. 68, p. 257), qui l'a obtenu en faisant bouillir pendant longtemps du glyoxal avec Cy H (et un peu de Cl H) :

$$\underbrace{C_2\,H_2\,O_2}_{\text{Glyoxal.}} + 2\,CAH + 4\,H_2\,O = 2\,AH_3 + \underbrace{C_4\,H_6\,O_6}_{\text{Nouvel acide paratartrique.}}.$$

Or, le glyoxal est $\begin{matrix}COH \\ | \\ COH\end{matrix}$, et chaque $CAH + 2\,H_2\,O$, éliminant AH_3,

introduit H et (CO.OH)′ comme satellites à chaque C, chacun de ces C ayant déjà l'oxhydryle.

— 6° Les *acides maléique et fumarique* diffèrent des acides succiniques par H_2 en moins : ils ne sont pas saturés. Aussi, M. de Richter (*B.*, déc. 68, p. 457), — comme M. Kékulé, mais par Zn″ se dissolvant sans dégagement d'H, au lieu de $HgNa_2$, — les a-t-il transformés en acides succiniques. Ayant eu l'acide succinique ordinaire avec l'acide fumarique, il pensait avoir l'acide parasuccinique avec l'acide maléique; mais c'est encore l'acide succinique ordinaire qu'il a obtenu (ce qu'il croit devoir être attribué à une transposition des atomes qui aurait lieu pendant la réaction). Il pense néanmoins devoir représenter l'acide maléique par $\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ C(CO.OH)'_2 \end{matrix}$ et l'acide fumarique par $\begin{matrix} CH(CO.OH)' \\ \| \\ CH(CO.OH)' \end{matrix}$.

CHAPITRE VI.

CONDENSATION C_5. — FAMILLE AMYLIQUE OU VALÉRIQUE.

§ Ier. — *Alcools monatomiques saturés.* — Cinq corps ont la formule $C_5H_{12}O$ de l'amylane oxhydrylo-substitué. Ce sont : l'amylol ou valérol normal *(orthamylol* ou *orthovalérol*); l'hydrate d'amylène, ou *pseudamylol;* deux *isamylols,* et un *carbinol.*

Nous avons à mentionner deux travaux sur l'orthamylol, dont l'un traite de sa pyrolyse et l'autre de sa combinaison avec $SnCl_4$. Nous avons dit, page 50, qu'il existe deux isamylols, mais nous avons à parler de la constitution de celui des deux qui a été le plus récemment découvert. Nous signalerons ensuite la préparation du carbinol de la famille.

— 1° M. Boutlerow a étudié (*B.,* juin 68, p. 470 et 471) le propylène et le butylène obtenus par pyrolyse des vapeurs d'amylol.

Le propylène est identique avec celui obtenu par l'action de IH sur l'iodure d'allyle : ils sont l'un et l'autre $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH \\ | \\ CH_2 \end{matrix}$. En effet, ils donnent le même iodure isopropylique $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH.I \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$ lorsqu'on les traite par l'acide iodhydrique; ils donnent la même chlorhydrine (éther monochlorhydrique de glycol) lorsqu'on les traite par l'acide hypochloreux ClOH.

Le C_4H_8 est du butylène carbinolique $C\left\{\begin{matrix}(CH_3)_2 \\ CH_2\end{matrix}\right.$, car ce butylène, complété par IH qui en fait un éther, peut être changé en triméthylcarbinol $C\left\{\begin{matrix}(CH_3)_3 \\ OH\end{matrix}\right.$. L'auteur pense même qu'on aurait

là un moyen avantageux pour la préparation de cet alcool tertiaire.

— 2° $Sn\,Cl_4$ se combine avec l'amylol en donnant [1] des cristaux, rouges à l'air par suite d'une décomposition, mais incolores à l'abri de l'air, cristaux qui sont $(C_5\,H_{12}\,O)_2,\ Sn\,Cl_4$. Ces cristaux sont déliquescents, se décomposent au contact de l'eau, et fournissent à la distillation :

$$2\,[(C_5\,H_{12}\,O)_2,\ Sn\,Cl_4] = Sn\,Cl_4,\ 3\,H_2\,O + Sn\,Cl_2,\ H_2O + 3\,C_5\,H_{10} + C_5\,H_{10}\,Cl_2.$$

L'amylène lui-même se combine avec $Sn\,Cl_4$ à 100°, donnant des cristaux blancs qui fournissent à peu près les mêmes produits à la distillation.

Dans les deux cas, on a les polymères de l'amylène en même temps que l'amylène, ce qui est facile à comprendre avec les $3\,C_5\,H_{10}$ figurant parmi les produits de l'action ci-dessus.

— 3° On sait que M. Friedel, par l'application de son procédé général de préparation des isalcools (hydrogénation d'une acétone de la condensation), a obtenu, en s'adressant au méthylbutyral $C_5\,H_{10}\,O$, *un isamylol* $C_5\,H_{12}\,O$.

M. Wurtz (nous l'avons vu pages 49 et 50) a obtenu *un autre isamylol*, dont il a recherché la constitution théorique :

Nous avons justifié avec lui (condensation C_3) la constitution $\begin{array}{l} CH_2 \\ \mid \\ CH \\ \parallel \\ CH_2 \end{array}$ de l'allyle. L'éthylallyle (qui produit l'isamylol-Wurtz si, après l'avoir iodhydraté, on oxhydrylo-substitue son I) ne peut être que

$$\left.\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l} CH_3 \\ \mid \\ CH_2 \end{array}\right\}\text{Éthyle} \\ \quad\mid \\ \left.\begin{array}{l} CH_2 \\ \mid \\ CH \\ \parallel \\ CH_2 \end{array}\right\}\text{Allyle} \end{array}\right\},$$

alors que l'amylène est, par exem-

[1] MM. Bauër et Klein, *B.*, nov. 68, p. 412.

ple, $\begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array}$. Il suit de là que l'iodhydrate d'éthylallyle, pour différer de son isomère l'iodure d'amyle, doit être $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH.I \\ | \\ CH_2.H \end{array}$, et, par suite, l'hydrate d'éthylallyle (nouvel isamylol) sera $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2.H \end{array}$.

Avec cette constitution, M. Wurtz s'explique les différences existant entre son iodhydrate d'éthylallyle $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ (CH_2)_2 \\ | \\ CH.I \\ | \\ CH_2.H \end{array}$ et l'iodhydrate d'amylène ordinaire $\begin{array}{c} CH_2.I \\ | \\ (CH_2)_3 \\ | \\ CH_2.H \end{array}$, entre son isamylol ou hydrate d'éthylallyle $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ (CH_2)_2 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2.H \end{array}$ et le pseudamylol ou hydrate d'amylène ordinaire $\begin{array}{c} CH_2.OH \\ | \\ (CH_2)_3 \\ | \\ CH_2.H \end{array}$. Si les iodhydrate et hydrate d'éthylallyle

(corps isamyliques) sont beaucoup plus stables (ce que démontre l'expérience) que les composés correspondants de l'amylène ordinaire (corps pseudamyliques), c'est parce que, chez eux, dit M. Wurtz, l'iode ou l'oxhydryle, dont l'affinité avec C est plus grande que celle de C pour lui-même, est retenu plus fortement par un C unisatellité en dehors de la chaîne, qu'il ne peut l'être par un C terminal (lequel a déjà 2H satellites) (1).

Mais M. Wurtz n'a pas abordé théoriquement la question de l'isomérie de son isamylol avec celui de M. Friedel. Ce dernier doit aussi avoir l'OH alcoolique à un deuxième C de la chaîne, car, le butyral étant $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO \\ | \\ H \end{array}$, le méthylbutyral (une des acétones valériques) est $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array}$, et l'isalcool correspondant $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_3 \end{array}$. L'iso-

(1) Connaissant la sincérité des vrais savants, qui n'ont d'autre souci que la recherche de la vérité, j'ai opposé, dans une lettre écrite à M. Wurtz, l'assertion qu'on vient de lire à l'assertion exprimée par M. Wichelhaus p. 139 du 1er sem. 68 du *B*. M. Wichelhaus pense que « Cl est plus fortement combiné lorsqu'il est contenu dans un groupe dans lequel le C est uni par une seule affinité, » ce qui veut dire, sans doute, dans un groupe *méthyle*. J'ai fait remarquer que M. Wichelhaus est en ceci d'accord avec la théorie qui, dans la chloro-substitution d'un carbure saturé, fait fixer de préférence Cl à un C terminal, réalisant ainsi un chlorure normal ou primaire.

En réponse à la lettre dans laquelle je lui signalais cette contradiction d'opinions, le savant doyen de la Faculté de Médecine de Paris a bien voulu m'écrire que « les différences de l'attraction que peut exercer C sur I suivant que I est deuxième ou troisième satellite, sont une pure hypothèse, » pour la confirmation de laquelle il serait nécessaire d'entreprendre des

mérie de ce corps avec l'isamylol-Wurtz serait-elle due à une différence que, chez ce dernier, l'H figurant à part à un des bouts de la chaîne présenterait avec les deux autres H satellites du C de ce bout (¹)?

— 4° Le *carbinol amylique,* ou *éthyl-diméthyl-carbinol,* $C\begin{cases}(CH_3)'_2\\(C_2H_5)'\\(OH)'\end{cases}$, a été obtenu par M. Popoff (*B.*, juin 68, p. 471), à l'aide de la méthode générale Butlerow : le chlorure de propionyle $(C_3H_5O)'Cl$ et le zinc-méthyle, par réaction à froid, fournissent l'éther chlorhydrique de ce carbinol, éther cristallisé qu'il n'y a plus qu'à décomposer par l'eau.

§ II. — *Acides.* — Nous parlerons en autant d'articles successifs : 1° des divers acides saturés monatomiques (acides valériques); 2° d'un autre acide monobasique, mais à 3 O et du type $C_nH_{2n-2}O_3$; 3° de l'acide diatomique bibasique saturé; 4° de trois autres acides diatomiques bibasiques, qui sont isomériques, mais incomplets de premier ordre; 5° d'un quatrième acide de même formule que les trois précédents, mais monobasique; 6° de quatre acides triatomiques bibasiques de la formule $C_nH_{2n-2}O_5$; 7° d'un acide sulfo-conjugué.

— 1° Il y a quatre, peut-être cinq, *acides valériques.*

De même que MM. Frankland et Duppa, par des expériences assez anciennes que nous avons cru devoir rappeler, ont préparé deux isomères de l'acide butyrique, — de même ces Messieurs ont préparé (²) deux isomères de l'acide valérique :

1° L'un d'eux a été obtenu par saponification de l'éther isopropylacétique provenant de l'action de l'iodure d'isopropyle sur l'éther sodacétique :

« recherches thermiques. » C'est ainsi qu'un travail en amène un autre, et qu'une découverte ouvre sans cesse des horizons nouveaux à l'homme qui médite à chacun des pas qu'il fait dans le domaine de l'Inconnu.

(¹) Pourrait-on invoquer une telle différence pour expliquer aussi les propriétés spéciales des Pseudalcools ?

(²) *B.*, nov. 68, p. 404.

$$\underbrace{\begin{matrix}CH_2\,Na\\ |\\ CO.\,OC_2\,H_5\end{matrix}}_{\text{Sodacétate d'éthyle.}} + \underbrace{(\beta\,C_3\,H_7)'\,I}_{\text{Iodure d'isopropyle.}} = Na\,I + \underbrace{\begin{matrix}CH_2\,(\beta\,C_3\,H_7)'\\ |\\ CO.\,OC_2\,H_5\end{matrix}}_{\text{Isopropacétate d'éthyle (1).}};$$

c'est l'*acide isopropacétique* $\begin{matrix}CH_2\,(\beta C_3\,H_7)'\\ |\\ CO.\,OH\end{matrix}$;

2° Le second a été préparé par saponification de l'éther triméthylacétique provenant de l'action de l'iodure de méthyle sur l'éther trisod-acétique :

$$\underbrace{\begin{matrix}C\,Na_3\\ |\\ CO.\,OC_2\,H_5\end{matrix}}_{\text{Trisod-acétate d'éthyle.}} + \underbrace{3\,I\,(CH_3)'}_{\text{Iodure de méthyle.}} = 3\,I\,Na + \underbrace{\begin{matrix}C\,(CH_3)'_3\\ |\\ CO.\,OC_2\,H_5\end{matrix}}_{\text{Triméthacétate d'éthyle.}};$$

c'est l'*acide triméthacétique* $\begin{matrix}C\,(CH_3)'_3\\ |\\ CO.\,OH\end{matrix}$.

Il existe un troisième métamère (quatrième terme) de l'*acide orthovalérique ou butylformique* $C\left\{\begin{matrix}(C_4\,H_9)'\\ O\\ OH\end{matrix}\right.$: c'est l'*acide éthyl-méthacétique* $\begin{matrix}C\,(C_2\,H_5)'\,(CH_3)'\,H\\ |\\ CO.\,OH\end{matrix}$. Il n'a pas encore été obtenu.

Voilà divers isomères. Parmi les différences constatées entre eux, il y a celle-ci : que l'acide valérique provenant de l'oxydation de l'amylol est ↗, tandis que l'acide isopropacétique est inactif. On sait que M. Pasteur a trouvé de même des amylols actifs (↖) et des amylols inactifs. Les deux sortes d'acides s'expliqueront sans doute un jour par les deux sortes d'alcools. En attendant, MM. Frankland et Duppa, voyant inactif l'acide valérique qui contient de l'isopropyle, se proposent de chercher si ce radical ne serait pas contenu dans l'amylol inactif.

Les acides valériques connus avant ceux de MM. Frankland et Duppa sont eux-mêmes isomères : M. Stalmann (*B.*, nov. 68,

(1) En même temps que de l'isopropacétate d'éthyle, il se produit (voir aux Acétones) de l'isopropacétone-carbonate d'éthyle.

p. 406) a trouvé quelques différences entre certains sels de l'acide naturel (valériane) et les sels correspondants de l'acide artificiel (dérivé de l'amylol).

— 2° On sait que la cantharidine $C_5 H_6 O_2$ se dissout dans les alcalis et, plus généralement, forme des combinaisons définies avec les bases. MM. Masing et Dragendorff (*Revue Nicklès*, 68, p. 9) ont étudié ces sels et conclu à considérer la cantharidine comme l'anhydride [1] d'un *acide cantharidique* $C_5 H_8 O_3$. Cet acide, — peut-être diatomique comme la plupart des acides à 3O, mais à coup sûr monobasique, — ne peut être isolé, car il se déshydrate dès qu'il est libre pour retourner à l'état de cantharidine.

— 3° Il est utile de rappeler ici, à cause de ce qui va suivre, que l'acide diatomique bibasique complet de la famille est l'*acide pyrotartrique*, dont on trouvera par trois fois la formule développée dans le tableau de la page 236.

— 4° Ici se présentent trois acides isomériques, ayant H_2 de moins que l'acide pyrotartrique, et qui sont conséquemment incomplets de premier ordre. Ce sont les *acides ita, citra* et *mésaconiques*, $C_5 H_6 O_4$.

On sait qu'une distillation ménagée de l'acide citrique, $C_6 H_8 O_7$, fournit l'acide aconitique $C_6 H_6 O_6$, et qu'une plus grande chaleur, agissant sur l'un ou sur l'autre de ces deux acides, donne (par élimination de CO_2) deux acides isomères $C_5 H_6 O_4$: l'un est primordial et appelé *itacon-ique* (par renversement de *aconit-ique*); l'autre est secondaire et nommé *citr-acon-ique* (pour rappeler à la fois les acides citrique et aconitique dont il peut provenir).

On sait que l'acide citraconique subit, sous l'influence de l'acide azotique étendu, une modification moléculaire qui le transforme en un troisième isomère, l'*acide mésaconique*.

Telle est la genèse des trois acides incomplets, qui, par H_2, se changent, tous les trois, en un seul et même acide pyrotartrique $C_5 H_8 O_4$.

[1] Analogue au lactide.

Si, au lieu de les traiter par $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$, on les traite par $\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$, on les change en ***trois acides chloropyrotartriques*** différents $C_8\overline{H_7\,Cl}\,O_4$, méritant respectivement les noms d'***acides ita, citra, mésa-chloropyrotartriques.*** — M. Swarts, qui a découvert ce fait (*B.*, avril 68, p. 317), essaie de l'expliquer par le rang du C birivé auquel vient s'ajouter HCl : en partant d'un bout de la chaîne, ce serait le premier, par exemple, pour l'acide itaconique, le deuxième pour l'acide citraconique, le troisième pour l'acide mésaconique. Le tableau de la page 236 mettra, du reste, en relief cette opinion, sur le compte de laquelle l'auteur fait des réserves, et qu'il ne reproduit sans doute qu'en s'abritant derrière l'illustre M. Kékulé qui l'a, le premier, formulée ([1]). Nous aussi, nous eussions fait des réserves sur cette manière de voir, car nous ne pouvons pas plus concevoir de différence entre l'édifice itachloropyrotartrique $\begin{matrix}CO.OH\\|\\CHCl\\|\\CH_2\\|\\CH_2\\|\\CO.OH\end{matrix}$ et l'édifice mésa-chloropyrotartrique $\begin{matrix}CO.OH\\|\\CH_2\\|\\CH_2\\|\\CHCl\\|\\CO.OH\end{matrix}$ que nous n'en concevrions entre l'acide acétique formulé $\begin{matrix}CO.OH\\|\\CH_3\end{matrix}$ et l'acide acétique formulé $\begin{matrix}CH_3\\|\\CO.OH\end{matrix}$ ([2]). Nous concevons à la rigueur que la position de Cl

([1]) Voir *Principes de Chimie* de M. Naquet, p. 507 et 508 de la 1re édition.

([2]) Nous n'en concevons pas davantage entre les deux figures du haut de la p. 508 de la 1re édition de la chimie de M. Naquet : on n'a qu'à retourner de 180° la deuxième de ces figures pour avoir exactement la première.

auprès du C médian amène des différences, et nous acceptons assez volontiers cette explication des propriétés spéciales de l'acide citrachloropyrotartrique. Mais, quand Cl est à égale distance des carboxyles terminaux, quand Cl occupe le deuxième rang d'une chaîne à deux bouts identiques, il nous semble qu'il doit produire le même corps, de quelque extrémité que l'on parte pour compter ce rang. Du reste, nos formules-développées d'aujourd'hui, qu'on pourrait écrire et qu'on écrit en travers tout aussi bien qu'en long, ne représentent que l'état plus ou moins satisfait de l'atomicité de chaque élément, et n'ont point la prétention de figurer des systèmes en équilibre.

— 5° Par l'action de l'eau, bouillant en tubes scellés, sur l'acide itachloropyrotartrique, M. Swarts a préparé, — en même temps que l'*acide oxhydryl-itapyrotartrique* dont il va bientôt être question, — un quatrième acide $C_5 H_6 O_4$, l'*acide paraconique*. Mais, comme celui-ci est monobasique, il pense devoir le représenter [1] par la formule

$$\begin{array}{ccccl} & & C & - & O \\ & & | & & | \\ & H & C & - & O \\ & & | & & \\ & H & C & H & \\ & & | & & \\ & H & C & H & \\ & & | & & \\ H-O & - & C & = & O \end{array}$$

indiquant que le C d'un bout de la chaîne a, dans ce corps, deux atomicités non satisfaites.

— 6° Aux trois acides chloropyrotartriques correspondent *trois acides oxhydrylo-pyrotartriques,* qui en dérivent par saponification aqueuse. Nous venons d'en signaler un, se produisant en même temps que l'acide paraconique; les deux autres se produisent seuls.

Si l'on n'opère pas, d'une manière générale, le remplacement du chlore par l'oxhydryle à l'aide de la potasse, c'est parce que celle-ci agit d'une façon spéciale sur l'acide citrachloropyrotartrique, qu'elle transforme en acide crotonique $C_4 H_6 O_2$, par

[1] Voir, en même temps que le tableau de la p. 236, l'alinéa commun aux p. 320 et 321 du 1er semestre 68 du *B.*

élimination de ClH et de CO_2. Nous verrons dans un moment l'intérêt qui s'attache à cette transformation spéciale.

Les acides oxhydrylo-pyrotartriques sont, tous les trois, triatomiques bibasiques, et, par suite, ils représentent les homologues immédiatement supérieurs de l'acide malique $C_4H_6O_5$. D'où leurs noms respectifs d'*acides ita, citra, mésa-maliques*. Le tableau suivant présente les relations qui existeraient, selon M. Swarts (*B.*, avril 68, p. 318), entre ces trois isomères d'une part, les trois acides chloropyrotartriques et les trois acides incomplets de premier ordre que l'hydrogénation change en un seul et même acide pyrotartrique, d'autre part :

	CO. OH	CO. OH	CO. OH	CO. OH
	C	CH_2	CH Cl	CH. OH
I.	CH_2 ,	CH_2 ,	CH_2 ,	CH_2 .
	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2
	CO. OH	CO. OH	CO. OH	CO. OH
	Ac. itaconique.	Ac. pyrotartrique.	Ac. itachloropyrotartrique.	Ac. itamalique.

	CO. OH	CO. OH	CO. OH	CO. OH
	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2
II.	C ,	CH_2 ,	CH Cl ,	CH. OH .
	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2
	CO. OH	CO. OH	CO. OH	CO. OH
	Ac. citraconique.	Ac. pyrotartrique.	Ac. citrachloropyrotartrique.	Ac. citramalique.

	CO. OH	CO. OH	CO. OH	CO. OH
	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2
III.	CH_2 ,	CH_2 ,	CH_2 ,	CH_2 .
	C	CH_2	CH Cl	CH. OH
	CO. OH	CO. OH	CO. OH	CO. OH
	Ac. mésaconique.	Ac. pyrotartrique.	Ac. mésachloropyrotartrique.	Ac. mésamalique.

Les objections que nous avons faites à la théorie de la cons-

titution des acides chloropyrotartriques s'appliquent évidemment à la conséquence de cette théorie qui concerne les trois acides de la quatrième colonne.

Nous avons accepté assez volontiers la formule-de-constitution de l'acide citrachloropyrotartrique. Il est curieux de voir comme les faits marchent avec la raison : cette formule de constitution est expérimentalement justifiée par l'action de la potasse, produisant de l'acide crotonique. La constitution $\begin{matrix} C_3H_5 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$ de ce dernier acide est justifiée par sa production artificielle (M. Claus) à l'aide du cyanure d'allyle et de la potasse alcoolique bouillis ensemble :

$$\begin{matrix} C_3H_5 \\ | \\ CA' \end{matrix} + H_2O + HKO = AH_3 + \begin{matrix} C_3H_5 \\ | \\ CO.OK \end{matrix}.$$

Or, si de $\begin{matrix} CO_2H \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO_2H \end{matrix}$ on retranche Cl et un des carboxyles (à l'état de Cl H et de CO_2), il reste $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO_2H \end{matrix}$, et $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH \\ | \\ CH_2 \end{matrix}$ (nous l'avons vu) est bien la $\frac{1}{2}$ molécule de l'allyle libre, c'est à dire l'allyle monatomique. $\begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH\,Cl \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$ représente donc l'acide citrachloropyrotartri-

que, et on doit accepter, par suite, la formule développée

$$\begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

comme étant celle de l'acide citramalique.

Mais nous n'acceptons pas, pour les acides ita et mésamaliques, la théorie de M. Kékulé reproduite par M. Swarts. Cette théorie conduit à admettre n-2 acides-diatomiques-bibasiques-incomplets-de-premier-ordre isomériques pour un acide-diatomique-bibasique-complet de condensation C_n (1). Mais, — si l'on a pu chanter victoire jusqu'ici en considérant qu'à l'acide succinique (condensation C_4) correspondent deux isomères incomplets (les acides maléique et fumarique), qu'à l'acide pyrotartrique (condensation C_5) correspondent trois isomères incomplets (les acides ita, citra, mésaconiques), — voilà que M. Ritthausen est en train de faire diminuer cet enthousiasme s'il est vrai que l'acide qu'il a découvert soit nouveau et mérite par conséquent un nom particulier. M. Ritthausen avait préparé, en 1867 (*B.*, 2e sem., p. 119) l'*acide glutamique,* $C_5H_9AO_4$, par longue ébullition du *gluten,* préalablement épuisé par l'alcool bouillant, avec SO_4H_2 concentré. Cet acide lui paraissant être amidé, il a essayé (*B.*, sept. et oct. 68, p. 303), par le procédé général qui consiste à employer l'acide azoteux AO.OH, d'en remplacer l'amidogène par l'oxhydryle, et il a réussi, — obtenant ainsi l'*acide glutique,* $C_5H_8O_5$, dont le nom et la genèse justifient le nom de l'acide azoté. Or, l'acide glutique est bibasique, et, cette bibasicité n'employant que 4 O, l'existence du cinquième O montre qu'il est triatomique : son auteur n'hésite pas, du reste, à le considérer comme un homologue de l'acide malique, et, sauf rectification future, on voit que ce serait un quatrième homologue, qu'il n'y aurait aucune

(1) M. Naquet, *Principes de chimie fondée sur les théories modernes,* p. 508 de la 1re édition.

raison de ne pas faire correspondre à un quatrième acide $C_5 H_6 O_4$.

— 7° M. Ilse (*B.*, nov. 68, p. 397) a préparé l'*acide amylandisulfinique* (contraction de *amylane disulfinique* $C_5 \overline{H_{10} (HSO_2)'_2}$.

Le sel de zinc de cet acide s'obtient, au milieu de produits secondaires, dans la réaction (extrêmement vive) du zinc-éthyle sur le sulfite de perchlorure de carbone, réaction opérée au sein de l'éther anhydre considérablement refroidi. L'auteur admet deux temps, mais sans les justifier. On peut n'en admettre qu'un, que voici :

$$\underbrace{2\,C\,Cl_4\,SO_2}_{\text{Sulfite de C Cl}_4\text{.}} + \underbrace{2\,Zn\,(C_2\,H_5)'_2}_{\text{Zinc-éthyle.}} = \underbrace{C\,Cl_4}_{\text{Perchlorure de carbone.}} + \underbrace{Zn\,Cl_2}_{\text{Chlorure de zinc.}} + \underbrace{2\,C_2\,H_5\,Cl}_{\text{Chlorure d'éthyle.}} + \underbrace{C_5\,H_{10}\,[Zn\,(SO_2)_2]'}_{\text{Amylandisulfinate.}}.$$

On sépare les produits volatils par distillation, et on transforme les deux sels de zinc en sels d'argent pour les séparer l'un de l'autre, l'amylandisulfinate d'argent étant soluble. Mais ce sel étant incristallisable et très altérable, — aussitôt la séparation effectuée, — on le transforme en amylandisulfinate de Pb, qui, par SH_2, fournit l'acide (masse sirupeuse incristallisable), acide évidemment bibasique, et le seul acide bibasique qu'on ait dérivé jusqu'à présent de l'acide sulfureux.

On a peut-être là un *moyen général de passer d'une condensation C_n à la condensation C_{2n+1}.*

§ III. — *Éthers.* — 1° MM. Chapmann et Smith [1] ont étudié l'*azotite* et l'*azotate d'amyle.*

Ces éthers, comme les chloroïdures alcooliques, opèrent la double décomposition avec les alcools potassés, sodés, et donnent de même des éthers mixtes (éthers méthyl, éthyl-amylique). — HAm O (l'ammoniaque) donne avec eux, en tubes scellés, de l'amylol et les produits (eau, et A ou A_2 O) de décomposition du nitrite ou nitrate d'ammoniaque. — Cl H,

[1] *B.*, 2e sem. 68, p. 260 à 262.

substituant son H au radical (nitrosyle AO, ou hypoazotide AO_2), dégage ce radical, forme de l'amylol et se réduit à l'état de Cl. — Les métaux (sodium, par exemple) produisent, avec ces éthers, des amylates, utilisant ainsi l'O extràradical : le second atome du métal reste en présence du radical, et il fait un azotite si ce radical est l'hypoazotide; mais il ne peut faire un sel si c'est le nitrosyle, et ce radical se dégage alors pur ou plus ou moins décomposé. — Le zinc-éthyle dégage aussi le radical (AO ou AO_2) de deux molécules de ces éthers, laissant une masse mielleuse dont on peut extraire, par l'eau, de l'amylol, de l'hydrure d'éthyle et de l'éther éthyl-amylique : les deux premiers de ces trois produits sont l'indice de la formation d'un amylate de zinc-éthyle que l'eau détruit ensuite; l'éther éthyl-amylique est congénère de cet amylate, dont voici les équations de production et de destruction :

$$\underbrace{2\left(\left.\begin{matrix}AO_{(1\,ou\,2)}\\ C_5\,H_{11}\end{matrix}\right\} O\right)}_{\text{Éther nitreux ou nitrique.}} + \underbrace{Zn\,(C_2\,H_5)_2}_{\text{Zinc-éthyle.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}Zn\,C_2\,H_5\\ C_5\,H_{11}\end{matrix}\right\} O}_{\text{Amylate de zinc-éthyle.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2\,H_5\\ C_5\,H_{11}\end{matrix}\right\} O}_{\text{Éther éthylamylique.}} + \underbrace{2\,AO_{(1\,ou\,2)}}_{\text{Nitrosyle ou hypoazotide.}}.$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}Zn\,C_2\,H_5\\ C_5\,H_{11}\end{matrix}\right\} O}_{\text{Amylate de zinc-éthyle.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}H_2\\ H_2\end{matrix}\right\} O_2}_{2\,H_2\,O.} = \underbrace{\left.\begin{matrix}H\\ C_5\,H_{11}\end{matrix}\right\} O}_{\text{Amylol.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2\,H_5\\ H\end{matrix}\right\}}_{\text{Hydrure d'éthyle.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}Zn''\\ H_2\end{matrix}\right\} O_2}_{\text{Hydrate de zinc.}}.$$

Si c'est avec l'éther nitreux qu'on a opéré, et si le zinc-éthyle est en excès, le bioxyde d'azote, au lieu de se dégager, se porte alors sur l'excès de $Zn\,(C_2\,H_5)'_2$, formant avec lui le composé $A_2\,C_2\,H_5\,O_2\,Zn\,C_2\,H_5$ qu'on a appelé ***dinitroéthylate de zinc et de zinc-éthyle*** (PF., V, 1028).

Quelques autres réactions, mais moins importantes et moins nettes, ont été opérées par les auteurs avec les éthers nitreux et nitrique de l'amylol.

— 2° M. Claus (*B.*, mars 68, p. 219) met amylol aqueux dans éprouvette à pied au dessus d'acide azotique, et, après quatre mois, trouve, dans cette couche supérieure, le ***valérate d'amyle,*** avec acides valérique, oxalique, azotique.

CHAPITRE VII.

CONDENSATION C_6.

ART. 1er. — Famille caproïque.

§ Ier. — *Carbures.* — 1° *Carbures saturés* C_6H_{14}. — Par l'attaque sodique de l'iodure d'isopropyle, M. Schorlemmer (*B.*, août 68, p. 129) a obtenu, en même temps que du propylène C_3H_6 et de l'hydrure de propylène C_3H_8, le *diisopropyle* $\left.\begin{matrix} C_3H_7 \\ C_3H_7 \end{matrix}\right\}$, dont les propriétés physiques et organoleptiques sont voisines de celles de l'hydrure d'hexylène $C_6\overline{H_{12}\,H_2}$. L'auteur a étudié ce nouveau carbure en lui-même et dans ses dérivés, et est conduit à le considérer comme de l'*hydrure d'éthyle tétraméthylé* $\begin{matrix} CH\,(CH_3)_2 \\ | \\ CH\,(CH_3)_2 \end{matrix}$. Par oxydation chrômique, il donne, en effet, de l'acide CO_2 qu'on peut considérer comme provenant des quatre méthyles, et de l'acide acétique qui provient des 2 C solidement rivés. — On le monochlorosubstitue par Cl seul; on le dichlorosubstitue par Cl en présence de I.

2° *Oléfine.* — MM. Geibel et Buff (*B.*, nov. 68, p. 395), en partant de l'hydrure d'hexyle des pétroles, bichlorant cet hydrure et traitant par Na le produit chloré obtenu, ont préparé l'*hexylène* C_6H_{12}, oléfine de la condensation C_6. Cette oléfine, longtemps chauffée en vase clos avec excès de ClH fumant, donne chlorhydrate d'hexylène C_6H_{12} (H Cl), qui paraît *identique* avec le chlorure d'hexyle ou éther chlorhydrique de l'alcool caproïque, $C_6H_{13}Cl$.

§ II. — *Alcools.* — On sait que les sucres sont des alcools hexatomiques, et que ceux dont la formule est $C_6H_{12}O_6$ sont incomplets de premier ordre, comme le prouve leur hydrogénation, qui en fait des alcools hexatomiques saturés $C_6H_{14}O_6$

(mannite, isodulcite). Un détail concernant l'histoire de la glycose est donc bien placé ici.

M. Carey Lea (*B.*, nov. 68, p. 415), avec sucre en poudre, a préparé la *nitroglycose*, qu'il faut laver à grande eau en la retirant du mélange d'acides, ce mélange-là pouvant la décomposer. — Elle est tantôt pâteuse et amorphe, tantôt cristalline; elle passe facilement de l'un de ces états à l'autre. Elle est faiblement explosible, très soluble dans mélange d'alcool et d'éther. On la conserve sous l'eau.

§ III. — *Acides.* — 1° *Acide caproïque.* — La fermentation de l'empois d'amidon et celle des caroubes donnent, on le sait, de l'acide butyrique. M. Sticht (*Revue Nicklès*, 68, p. 46) a constaté qu'elles fournissent aussi des quantités notables d'acide caproïque.

2° *Acide amidé dérivé de l'acide diatomique monobasique.* — Il existe un *moyen général de passer de l'acide amidé dérivé d'un acide-alcool à l'acide monatomique à 2 O de la famille :* c'est l'hydrogénation de cet acide amidé $A \left\{ \begin{matrix} (C_n H_{2n-2} O.OH)' \\ H_2 \end{matrix} \right.$, devant, par H_2, faire AH_3 d'une part et $C_n H_{2n-1} O.OH$ (acide $C_n H_{2n} O_2$) de l'autre.

En pratiquant la *réaction hydrogénante* sur la *leucine*, mais à une température relativement modérée, M. Hufner (*B.*, déc. 68, p. 454) a justifié la nature d'*acide oxycaproamidique* $A \left\{ \begin{matrix} (C_6 H_{10} O.OH)' \\ H_2 \end{matrix} \right.$ attribuée à cette alanine : il a eu AH_3 et acide caproïque $C_6 H_{12} O_2$.

3° *Acide diatomique monobasique spécial, isomère de l'acide oxhydrylcaproïque ou leucique.* — On sait que MM. Frankland et Duppa, en faisant réagir un mélange d'iodure d'éthyle et de Zn sur l'éther oxalique, ont substitué deux atomes d'éthyle à un atome d'O dans l'acide oxalique, et ont obtenu l'*acide diéthoxalique* $\begin{matrix} C\,(C_2 H_5)'_2.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$. Par la formule brute $C_6 H_{12} O_3$ de ce dérivé,

on pourrait penser qu'il est identique à l'*acide leucique* (acide-alcool de la famille C_6). Mais MM. Geuther et Wackenroder (*B.*, juillet 68, p. 34) ont comparé les leucates et les diéthoxalates, et trouvé entre eux de nombreuses différences.

Cet acide diéthoxalique, dont la formule étalée ci-dessus n'a pour but que de justifier le nom par comparaison avec le type oxalique $\begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ CO.OH \end{array}$, cet acide est-il de l'*acide éthyl-oxéthyl-acétique* $\begin{array}{l} CH\,(C_2H_5)\,(OC_2H_5)' \\ | \\ CO.OH \end{array}$? Les auteurs, après préparation de l'éther de ce dernier acide et de l'éther diéthoxalique, ont étudié comparativement sur ces deux produits les actions de P_2O_5, de PCl_5 et de ClH, et conclu à la non-identité.

Dans les produits de l'action de ClH sur l'éther diéthoxalique, MM. Geuther et Wackenroder ont rencontré : 1° la *propione* $\left.\begin{array}{l} C_3H_5O \\ C_2H_5 \end{array}\right\}$, identique à celle obtenue par le propionate de baryte ou par l'action du chlorure de propionyle sur le zinc-éthyle; 2° un acide $C_6H_{10}O_2$, qu'on obtient aussi par l'action de PCl_5 sur le même éther, et qui est de l'*acide éthylcrotonique* $C_4\overline{H_4\,(C_2H_5)'\,H}O_2$.

4° *Acide saturé triatomique bibasique.* — On sait que M. Carius a usé avec avantages de l'acide hypochloreux $ClOH$ comme agent de synthèse organique : en faisant réagir ce corps sur un hydrocarbure, il a obtenu d'emblée des produits chlorés. C'est ainsi qu'il a fait, par exemple, les chlorhydrines de glycols $C_nH_{2n}ClOH$ par l'addition de $ClOH$ aux C_nH_{2n}.

L'acide dont il est question ici a été obtenu d'une semblable façon par le même savant : l'agent employé était seulement l'acide chloreux ClO_2H, au lieu de l'acide hypochloreux. En traitant la benzine par ce nouveau réactif, il a obtenu (*B.*, fév. 68, p. 119) l'*acide trichlorophénomalique :* $C_6H_6 + 3\,ClO_2H = H_2O + C_6\overline{H_7Cl_3}O_5$. Cet acide tire son nom de l'*acide phénomalique* $C_6H_{10}O_5$, qu'il donne par déchloration (opérée par chauffage avec poudre de zinc), et cet acide phénomalique

$C_6 H_{10} O_5$ a été appelé ainsi par l'auteur, parce qu'il est, dans la famille phénique C_6 [1], l'homologue de l'acide malique $C_4 H_6 O_5$.

Si l'acide trichlorophénomalique, par réduction modérée, subit une ***substitution inverse***, il donne de l'acide succinique ordinaire par la ***réaction hydrogénante*** appliquée avec quelque modération ou par l'emploi de Cl H et d'un grand excès d'étain : l'auteur n'a pas recherché l'équation de production de cet acide succinique.

5° *Acides triatomiques tribasiques.* — Les trichlorophénomalates (M. Carius, ***B.***, fév. 68, p. 120 à 122) sont très instables; leur solution se décompose facilement et devient acide :

$$\underbrace{C_6 \overline{H_5 Cl_3 Ba''} O_5}_{\text{Trichlorophénomalate.}} + H_2 O = Ba'' Cl_2 + Cl H + \underbrace{C_6 H_6 O_6}_{\text{Acide phénaconique.}}$$

L'***acide phénaconique,*** dont les sels cristallisent et se conservent bien, porte un nom, dont la première syllabe rappelle en partie son générateur l'acide phénomalique, et dont la suite rappelle l'***acide aconitique,*** tribasique comme lui, avec lequel il est isomère. — Ces deux acides sont incomplets de premier ordre : on sait que l'acide aconitique, complété par H_2 fournis par $Hg Na_2$ humide, devient ***acide carballylique*** $C_6 H_8 O_6$; qu'est susceptible de donner son isomère par hydrogénation?

6° *Acide tétratomique tribasique saturé.* — Il est très probable que l'***acide citrique,*** qui, avec la formule brute $C_6 H_8 O_7$ et avec le caractère saturé, est tétratomique tribasique, a pour formule

[1] Nous aurions préféré le nom de *caproylo-malique,* parce que l'acide malique

$$\begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

et ses homologues sont saturés et appartiennent conséquemment à la Série grasse : l'acide phénomalique $C_6 \overline{H_7 O''_2 (OH)'_3}$ est de la Famille caproïque ou caproylique.

développée

$$\begin{array}{c} CO.OH \\ | \\ HO.C - CO.OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

, c'est à dire dérive d'un carbure à un chaînon méthyle implanté sur une chaîne principale. On comprend très bien, avec cette constitution, sa transformation médiate, par pyrolyse, en acide itaconique

$$\begin{array}{c} CO.OH \\ | \\ C \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

: cette transformation résulte de l'élimination de H_2O et de CO_2, corps produits par le départ de l'oxhydryle alcoolique et du carboxyle-chaînon.

7° *Corollaire concernant la constitution de deux des acides triatomiques tribasiques signalés sous le chef 5°*. — On sait que, si l'acide citrique produit l'acide itaconique par perte d'eau et d'acide carbonique, il donne, tout d'abord, l'acide aconitique par perte d'eau seulement : un atome d'hydrogène doit être pris, pour cela, à l'un des groupes méthylènes. Le nom d'acide *carballylique* a été donné à l'acide saturé correspondant à l'acide aconitique, pour rappeler sans doute qu'on considère le C tririvé ou carbinolique de cet acide, quand il est incomplet (c'est à dire à l'état aconitique), comme servant d'attache à une chaîne constituée par l'acide allylique ou acrylique

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

; ce serait donc au deuxième méthylène, à partir du C carbinolique, que serait pris l'atome d'hydrogène devant compléter l'oxhydryle à éliminer, et, par suite, l'*acide aconitique*

$$\begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ C-CO.OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

serait (formule ci-dessus), *et l'acide carballylique*

$$\begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ H-C-CO.OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

8° *Acide pentatomique tétrabasique.* — M. Malin (*B.*, sept. et oct. 68, p. 264), par l'oxydation azotique de l'isodulcite ($C_6 H_{14} O_6$) du quercitrin, a obtenu un acide particulier, l'*acide isodulcitique,* $C_6 H_{10} O_9$, dans lequel il a pu remplacer par des métaux un, deux, trois et quatre atomes d'H. Cet acide contient un atome d'O de plus que les huit nécessaires à l'explication de la tétrabasicité : c'est pourquoi nous le disons pentatomique. Cet atome d'O de plus le différentie de l'acide saccharique, dérivé par oxydation de la mannite (isomère de l'isodulcite). Mais il n'est pas acide oxhydryl-saccharique $C_6 H_9 \overline{(HO)'} O_8$, car l'acide saccharique n'est que bibasique, ainsi que nous allons le voir. La quadribasicité de l'acide isodulcitique, si elle est bien réelle, — la teneur de cet acide en H, si elle n'a pas été l'objet d'une erreur en plus, — nous paraissent impossibles à expliquer théoriquement par une constitution quelconque.

9° *Acide hexatomique bibasique saturé.* — M. Baltzer (*B.*, sept. et oct. 68, p. 263), chauffant à 100° quatre molécules de chlorure d'acétyle avec une de la combinaison chloro-calcique de l'éther saccharique, a tétracétylé ce corps et justifié par là la nature hexatomique (mais bibasique) de cet acide dérivé d'un alcool hexatomique. $Cl_2 Ca$ n'intervenant pas dans la réaction, celle-ci peut être représentée par

$$\underbrace{\begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ (CH.OH)_4 \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array}}_{\text{Saccharate d'éthyle.}} + \underbrace{4\left(\begin{array}{l} C_2H_3O \\ Cl \end{array}\right\}\Big)}_{\text{Chlorure d'acétyle.}} = \underbrace{4\left(\begin{array}{l} H \\ Cl \end{array}\right\}\Big)}_{\text{Ac. chlorhydrique.}} + \underbrace{\begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ (CH.OC_2\overline{H_3O})_4 \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array}}_{\text{Éther tétracétylsaccharique.}}$$

L'*acide saccharique*, dérivé par oxydation de la mannite

$$\begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ (CH.OH)_4 \\ | \\ CH_2.OH \end{array}, \text{ est donc bien } \begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ (CH.OH)_4 \\ | \\ CO.OH \end{array}.$$

M. Baltzer a obtenu accessoirement des cristaux $C_{10}H_{10}O_8$, qu'il croit congénères de deux molécules d'acide formique, et qu'il pense devoir être attribués à un peu d'acide saccharique resté mélangé avec l'éther.

Art. 2. — Famille phénylique.

§ Ier. — *Dérivés chlorés de la benzine.*

La thèse de doctorat ès sciences de M. Jungfleisch, élève de M. Berthelot, a été imprimée dans les *Ann. de ch. et de ph.* de l'année 1868, oct. et nov., p. 186 à 329. C'est, comme on le voit, un volumineux travail qui traite des dérivés chlorés de la benzine, et qui a été entrepris principalement dans le but de savoir si tous les H de la benzine sont pareils entre eux, comme l'admet notamment la théorie de M. Kékulé sur la constitution de ce corps, théorie que nous allons rappeler dans un instant.

L'auteur rappelle d'abord les résultats publiés par d'autres savants avant le début de ses recherches :

1° L'hexachlorure de benzine de Mitscherlich $C_6H_6Cl_6$, qui, par potasse alcoolique, donne la trichlorobenzine $C_6H_3Cl_3$, et qui, par excès d'acétate d'Ag, fournit un corps qui est très près d'être la glycose hexacétique de M. Berthelot si ce n'est pas cette glycose même [1];

2° Le chlorure de phényle de Laurent et Gerhardt C_6H_5Cl, obtenu par P Cl_5 sur phénol (car Cl sur benzol ne donne, comme

[1] D'où cette conséquence que la benzine serait réellement, et ainsi que l'a indiqué M. Berthelot, le radical de la glycose $C_6H_6(OH)'_6$ considérée comme alcool hexatomique.

produit de quelque importance, que le chlorure de Mitscherlich, ainsi que l'a constaté M. Riche);

3° Les composés chlorurés $C_6 H_6 Cl_2$, $C_6 H_6 Cl$ et $C_6 H_6 Cl_6$, et les composés chlorés $C_6 \overline{H_5 Cl}$, $C_6 \overline{H_4 Cl_2}$, $C_6 \overline{H_3 Cl_3}$, obtenus par M. Müller à l'aide de l'ébullition du benzol avec le chlorure d'iode, réactif qui ne fait que chlorer, mais qui est beaucoup plus énergique que Cl seul;

4° La perchlorobenzine $C_6 Cl_6$, obtenue par le même savant à l'aide de $Sb Cl_5$, qui est un réactif chlorant très énergique;

5° Un $C_6 H_6 Cl_2$ obtenu par M. Church en chauffant un mélange de bichrômate de potasse et de Cl H jusqu'à ce que Cl commence à s'en dégager, et versant alors dessus de la benzine, — $C_6 H_6 Cl_2$ que l'auteur appelle *chlorhydrate de chlorobenzine* $C_6 H_5 Cl$, H Cl, parce que les alcalis le transforment en chlorobenzol $C_6 H_5 Cl$;

6° La théorie-Kékulé, consistant à considérer la benzine

H
C
H C ⁄⁄ \ C H
| ||
H C \\ ⁄ C H
C
H

comme une chaîne fermée dont les atomes de C sont rivés entre eux par une atomicité d'un côté, par deux de l'autre, de sorte qu'il ne reste à chacun qu'une atomicité à fournir à son H satellite, ou bien à son Cl satellite dans le cas de chlorosubstitution, — chlorosubstitution devant donner des produits « dont la stabilité s'explique par l'attache directe » de Cl à C. » (Voir p. 230.)

A la fin de son travail, M. Jungfleisch mentionne les résultats différents des siens auxquels est arrivé en même temps M. Lesimple, et qui sont consignés dans le *B.*, sept. et oct. 68, p. 266 [1]. Mais il maintient intactes toutes ses assertions.

[1] Les principaux points sur lesquels MM. Lesimple et Jungfleisch sont en divergence sont les suivants : 1° Selon M. Lesimple, d'accord sur ce point avec M. Sokoloff, la β nitrochlorobenzine serait liquide, non solidifiable, inattaquable par $AO_5 H$ fumant, tandis que M. Jungfleisch la dit cristallisée, fusible à 15°, transformable en dinitrochlorobenzine par $AO_5 H$ fumant; — 2° D'après M. Lesimple, la tétrachlorobenzine résiste à chaud à $AO_5 H$ fumant; cette résistance, selon M. Jungfleisch, n'est due qu'à des impuretés; — 3° Désaccord sur les points de fusion de la nitrotétrachlorobenzine

Après avoir rappelé les caractères spéciaux que le mode de préparation imprime souvent aux composés obtenus, après avoir fait remarquer, par exemple, que les benzines chlorosubstituées kénomères de chlorures d'addition peuvent fort bien différer des benzines chlorosubstituées directes, M. Jungfleisch cherche la plus simple des réactions capables de lui donner la série de ces dernières benzines; et, passant en revue les diverses méthodes rappelées ci-dessus en même temps que les produits qu'elles ont fourni, il donne la préférence :

1° A celle de M. Church (bichrômate et Cl H) pour les produits d'addition à la benzine même, l'emploi de Cl au soleil valant mieux pour l'obtention des produits d'addition aux chlorobenzines;

2° A celles de M. Müller ($Sb\,Cl_5$ d'une part, chlorure d'iode de l'autre) pour les produits de substitution directe à la benzine : (*a*) $Sb\,Cl_5$ étant trop énergique, l'auteur préfère dissoudre à chaud $Sb\,Cl_3$ dans benzine, et faire passer alors un courant de Cl; (*b*) l'I libéré du chlorure d'I redevenant chlorure par courant suffisant de Cl, il n'est pas besoin de faire ce chlorure, on peut traiter de suite par courant de Cl la benzine additionnée d'[illegible]I. La première des deux méthodes-Müller ne fournis-[illegible]e ne fournisse aussi la seconde, $Sb\,Cl_5$ étant dange-[illegible]rer, [illegible]urre d'antimoine coûtant plus cher que [illegible]antit[illegible]essaire à la seconde méthode, celle-ci [illegible]artic[illegible]t employée. Détails pratiques sur le [illegible]ient [illegible]eil, sur les moyens de le faire mar-[illegible]urvei[illegible]ns qu'il y ait absorption ou expan-[illegible]eurs [illegible] laboratoire : à chaque instant et [illegible]es div[illegible]hlorés, il en est un qui prédomine; [illegible]hloro[illegible]lorobenzol, la masse reste liquide [illegible]dissan[illegible]t les autres, la masse se solidifie. [illegible] cont[illegible]e très petite quantité de benzols

[illegible] Divergences enc[illegible]istoire des [illegible]h reviendra s[illegible]ubliant un

iodés : on les détruit en profitant de leur altérabilité par lumière ou chaleur, soit à l'aide d'une longue insolation, soit à l'aide d'une distillation, après mélange avec quelques fragments de potasse humide. La matière première employée est la benzine cristallisable de M. Coupier, purifiée au besoin par congélation vers 0° et par décantation du produit resté liquide.

— Arrivé à la partie principale de son Mémoire, l'auteur appelle *benzines chlorées A* les six benzines chlorosubstituées obtenues par l'emploi du chlorure d'I : mais il démontre de la manière la plus nette (p. 246 à 252) qu'il n'y a pas de benzine monochlorée B, ce qui veut dire que le chlorure de phényle et le chlorobenzol sont identiques, qu'il n'y a qu'une seule benzine monochlorosubstituée, contrairement à l'opinion de M. Sokoloff et ainsi que l'a avancé M. Riche.

1° M. Jungfleisch indique comment il a obtenu la *chlorobenzine* pure, $C_6 H_5 Cl$, qui est très fluide, a une odeur aromatique rappelant un peu celle des amandes amères, bout à 133°, ne se congèle souvent qu'à — 55 ou — 60°, mais fait alors remonter le thermomètre aux environs de — 40°, température qui est celle de fusion. L'auteur donne les solubilités de cette chlorobenzine, signale son inaltérabilité par la potasse alcoolique, sa solubilité dans $SO_4 H_2$ concentré (avec production de l'acide chlorobenzolsulfurique de M. Glutz), son défaut d'attaque par Cl à l'obscurité, mais son attaque facile par Cl au soleil (avec production de dérivés qui ne sont d'abord que des composés formés par addition de Cl_2, Cl_4, Cl_6, Cl_8), son attaque à chaud (avec production de *diphényle* $2 C_6 H_5$) par Cu ou par les métaux alcalins seuls ou amalgamés, son attaque à chaud sous pression par l'alliage d'étain et de sodium (avec production de *stanno-phényle*). M. Jungfleisch a particulièrement étudié les dérivés nitrosubstitués de la chlorobenzine : les deux mononitrochlorobenzines obtenues par action ménagée de $AO_5 H$ fumant, et les deux dinitrochlorobenzines obtenues par action prolongée du réactif. L'α *mononitrochlorobenzine* donne de

superbes lames par cristallisation dans l'alcool, a une odeur persistante agréable rappelant à la fois celle des amandes amères et celle de la fève tonka, fond à 83°, résiste à l'acide nitrique fumant (même à chaud), n'est transformée en dinitrochlorobenzine que par SO_4H_2 + acide nitrique fumant, se transforme en α chloraniline (corps solide) par les agents réducteurs et notamment par Sn + Cl H. La β *mononitrochlorobenzine* donne de très belles aiguilles groupées en faisceaux par cristallisation dans l'alcool, a une odeur plus marquée de fève tonka, fond à 15°, est dinitrée par l'acide azotique fumant, et est si violemment attaquée par le mélange azotico-sulfurique que cette réaction n'est pas sans dangers; les agents réducteurs, et notamment Sn + Cl H, la transforment en β chloraniline (corps liquide). L'α et la β *dinitrochlorobenzines* se ressemblent par la plupart de leurs caractères; il n'y a entre ces deux isomères que trois principales différences, savoir : le point de fusion (un peu) plus élevé dans l'α que dans la β, comme il advient pour les chlorobenzines mononitrées; la solubilité dans CS_2, moindre dans l'α que dans la β; la stabilité des cristaux, complète dans l'α, ne se montrant dans la β qu'à l'abri de toute poussière. Si on met un cristal du composé α dans une cristallisation limpide du composé β, il y a une opacification qui, partant du cristal étranger, ne tarde pas à envahir toute la masse, et c'est le composé α qu'on a alors; — de même que le S prismatique transparent s'opacifie peu à peu à l'air en se changeant en S octaédrique ou S stable. Cette analogie des dinitrochlorobenzines avec l'élément chimique dimorphe n'est pas la seule : M. Royer [1] a prouvé que, par refroidissement brusque du S fondu (dans un dissolvant), on a S instable (S prismatique), tandis qu'on obtient le S stable (S octaédrique) par un refroidissement lent; M. Jungfleisch a trouvé, de même, que le refroidissement brusque de l'α dinitrochlorobenzine (fondu de fusion ignée) produit un corps qui

[1] M. Wurtz, *Répertoire de chimie pure*, juill. 59, p. 365.

a énormément de chances d'être (l'auteur n'en est pas encore absolument sûr) la β dinitrochlorobenzine, tandis que le refroidissement lent laisse le corps sous sa forme stable. A proprement parler donc, au lieu de deux dinitrochlorobenzines, il n'y en aurait qu'une, se comportant comme un corps dimorphe. Mais ce que le corps qui nous occupe présente de tout spécial, c'est que ses deux formes cristallines, l'α et la β, sont du même système [1], et ce système, d'après les observations de M. Des Cloizeaux, est l'orthorhombique, c'est à dire le système auquel, selon les observations de M. Raulin, appartient toujours l'une des deux formes (et ici les deux) d'un corps dimorphe. De telle manière qu'il y a lieu d'admettre ici ce que M. Jungfleisch appelle, avec juste raison, un ***dimorphisme isomorphe.*** Un pareil dimorphisme isomorphe est offert par les dérivés-par-réduction des deux dinitrochlorobenzines, qui sont ***l'α et la β nitrochloranilines.***

2° M. Jungfleisch indique (p. 252) comment il a préparé, pure, la ***dichlorobenzine A,*** qui, dans l'éther anhydre, fournit des cristaux magnifiques se sublimant dans les flacons à la manière du camphre; description de ce corps, auquel Cl s'ajoute au soleil, que SO_4H_2 concentré sulfonique, et avec lequel AO_3H fumant produit ***un seul dérivé mononitré,*** mais ***deux dérivés dinitrés isomériques*** fournissant par réduction deux ***nitrodichloranilines*** différentes.

3° M. Jungfleisch arrive à la ***trichlorobenzine A,*** en indique le mode de préparation à l'état pur, et décrit ce corps qui, alors que la dichlorobenzine A fond à 53°, fond, lui, à 17°. Nous dirons, à cette occasion, que, si on mélange ces deux corps, chacun d'eux peut être alors en ***surfusion*** à une température plus au dessous de celle de sa fusion que s'il était seul [2]. La trichlorobenzine résiste à la potasse aqueuse ou alcoolique, se

[1] Les deux sortes de prismes rhomboïdaux droits ne se différencient que par leur hauteur, par la valeur de l'angle des sommets, et par la direction du plan des axes optiques.

[2] On sait qu'on a observé des faits du même genre chez les corps gras.

sulfonique, mais seulement à chaud, se chlorure au soleil, est attaquée à froid par AO_3 H fumant si elle est pure, peut ne pas l'être ou ne l'être que par longue ébullition si elle est impure comme celle de Mitscherlich dérivée de l'hexachlorure de benzine: mais M. Jungfleisch s'est assuré que cette dernière, purifiée (elle contient notamment du trichlorophénol), est identique à la sienne. AO_3 H fumant seul ne fait que mononitrer, et la *nitrotrichlorobenzine*, dont les cristaux sont d'un blanc un peu soufré, peut être sulfoniquée, et donner par réduction la trichloraniline, corps qui ne serait pas aussi dépourvu de propriétés basiques qu'on le dit ([1]), car M. Jungfleisch a pu obtenir notamment son chlorhydrate et son chloroplatinate. Pour dinitrer la trichlorobenzine ou nitrer une fois de plus la nitrotrichlorobenzine, il faut employer, chaud, le mélange $SO_4 H_2 + AO_3 H$ fumant : la *dinitrotrichlorobenzine*, dont l'auteur donne la description, est en cristaux d'un jaune clair, et fournit par réduction la *nitrotrichloraniline*, base salifiable.

4° La *tétrachlorobenzine A*, que l'auteur apprend à isoler, se dépose de sa solution sulfocarbonique en aiguilles incolores, généralement maclées, fondant à 139°, d'une odeur forte assez désagréable. Moins volatile que les précédentes, elle est moins chlorurable au soleil. Inattaquée à froid par AO_3 H fumant, elle est attaquée à chaud si elle est pure, et ne fournit qu'un composé nitré, soit par cet agent seul, soit par cet agent mêlé de $SO_4 H_2$; mais il se produit en même temps un peu de *perchloroquinone* $C_6 Cl_4 O_2$. La *nitrotétrachlorobenzine* se dépose de sa solution sulfocarbonique en magnifiques prismes incolores, fondant à 99°, susceptibles de surfusion, distillant avec altération notable, réductibles par $Sn + Cl H$ en *tétrachloraniline*.

5° La *pentachlorobenzine A* a été obtenue en aiguilles incolores, indéterminables, fusibles à 74°, distillables sans altération, brûlant (comme les corps précédents) avec flamme fuligineuse

([1]) Gerhardt, *Chimie organique*, III, 97 (citation du Mémoire).

bordée de vert; ce corps résiste à la potasse et est difficilement chloruré au soleil. La *nitropentachlorobenzine*, obtenue à chaud par AO_3H fumant, et qui n'est qu'un nitrochlorure de carbone, se dépose de sa solution sulfocarbonique en superbes tables incolores, fusibles à 146°, bouillant vers 328° avec faible altération, fusant sur lame rouge de Pt en donnant un volumineux charbon, inattaquables par AO_3H, réductibles par Sn + Cl H en *pentachloraniline* parfaitement cristallisée.

6° Enfin l'*hexachlorobenzine A*, obtenue par chlorure d'I, est identique à celle de M. Muller obtenue par $SbCl_5$, est identique au chlorure de Julin (aiguilles blanches soyeuses) que M. Regnault a reproduit par action de la chaleur rouge sur vapeurs de chloroforme, de perchloroformène ou de perchloréthane. M. Basset (*B.*, mars 68, p. 218) a, le premier, établi cette identité; MM. Berthelot et Jungfleisch l'ont confirmée (*B.*, juin 68, p. 445) par l'examen des points de fusion et d'ébullition, de la solubilité dans CS_2, et de diverses réactions, notamment de celle de H libre ou naissant. Le Cl ne donne avec l'*hexachlorobenzine*, même au soleil, aucun composé d'addition; les acides concentrés n'exercent sur elle aucune action; K brûle dans sa vapeur en donnant Cl K + C. Elle fond à 226°.

— MM. Berthelot et Jungfleisch font remarquer combien la production pyrogénée de C_6Cl_6 par CCl_4 ou C_2Cl_4 est parallèle à la production pyrogénée, démontrée par le premier d'entre eux, de C_6H_6 par CH_4 ou C_2H_4; seulement, — alors qu'on connaît l'acétylène C_2H_2, qui, dérivant de CH_4 ou C_2H_4, forme la benzine C_6H_6 par trimérie, — on ne connaît pas encore le terme de passage probable des chlorures, qui serait C_2Cl_2 ou acétylène perchloré.

La benzine perchlorée C_6Cl_6, par l'action de H libre opérant au rouge sombre, fournit des traces d'un carbure nouveau, semblable à la naphtaline, mais qui n'est pas elle car la benzine ne peut fournir de naphtaline (ou diacétylo-phénylène) par la chaleur qu'au contact de C_2H_4 ou C_2H_2. MM. Berthelot et Jungfleisch poursuivent l'étude de ce corps.

— Après l'étude des benzines chlorées A, M. Jungfleisch, dans sa thèse, fait celle des benzines chlorurées.

Pour l'obtention des produits d'addition à la benzine même, nous avons dit qu'il donnait la préférence au procédé de M. Church (bichrômate + Cl H); en l'employant, il a obtenu la série complète $C_6 H_6 Cl_2$, $C_6 H_6 Cl_4$, $C_6 H_6 Cl_6$, $C_6 H_6 Cl_8$.

En traitant la chlorobenzine A par Cl au soleil, M. Jungfleisch a

Chloruré seulement dans le cas d'excès de la chlorobenzine, obtenant la série complète $C_6 H_5 Cl, Cl_2$, — $C_6 H_5 Cl, Cl_4$, — $C_6 H_5 Cl, Cl_6$, — $C_6 H_5 Cl, Cl_8$, des *chlorures de chlorobenzine,*

Chloruré et chloré en même temps dans le cas d'excès de Cl, obtenant notamment ainsi la série complète $C_6 (H_4 Cl) Cl, Cl_2$, — $C_6 (H_4 Cl) Cl, Cl_4$, — $C_6 (H_4 Cl) Cl, Cl_6$, — $C_6 (H_4 Cl) Cl, Cl_8$, des *chlorures de chlorobenzine monochlorés.*

L'auteur a préparé de même les chlorures d'addition de la di et de la trichlorobenzines. Nous avons déjà dit que l'aptitude à la chloruration au soleil diminue à partir de la tétrachlorobenzine A : la difficulté d'ajouter Cl à ce produit de substitution et au suivant a empêché M. Jungfleisch d'isoler jusqu'à ce jour les divers chlorures de tétra et de pentachlorobenzine. Quant à la perchlorobenzine, nous avons signalé l'impossibilité de la chlorurer, dans laquelle a été l'auteur jusqu'à ce jour.

— M. Jungfleisch a examiné ensuite l'action de la potasse alcoolique sur les divers chlorures d'addition, action qui, par perte d'un plus ou moins grand nombre de molécules de Cl H, doit fournir des benzines chlorosubstituées :

1° Les chlorures de benzine pure lui ont donné, dans ce cas, la série, déjà étudiée, des chlorobenzines A;

2° Les chlorures de chlorobenzine ont fourni une nouvelle série, la série B, qui comprend une di, une tri, une tétra et une pentachlorobenzine, isomériques des di, tri, tétra, pentachlorobenzines A. Ces nouvelles benzines chlorosubstituées sont étudiées p. 300 à 305 du Mémoire;

3° Les chlorures de chlorobenzine monochlorés, dans la production desquels l'addition s'est compliquée de substitution,

ont redonné la série A, à en juger du moins par le corps $C_6 (H_4 Cl) Cl, Cl_6$, qui a fourni la pentachlorobenzine A;

4° L'auteur publiera plus tard les résultats du traitement par la potasse alcoolique des chlorures de di et de trichlorobenzine A, ce travail n'étant encore qu'ébauché.

— Nous résumerons les faits précédents, — en même temps que nous y ajouterons quelques autres détails contenus dans le Mémoire, — en disant qu'on connaît jusqu'à présent deux séries de dérivés chlorosubstitués de la benzine :

Benzines chlorosubstituées A, provenant de substitution directe ([1]), ou des chlorures d'addition ([2]) traités par $K_2 O$ ([3]), ou des chlorures de chlorobenzine chlorés ([4]) traités par $K_2 O$ ([3]) :	*Benzines chlorosubstituées B*, provenant des chlorures de chlorobenzine ([5]) traités par K_2O ([3]), ou de l'action (étudiée par M. Otto) du Cl sur sulfobenzide ([6]) :
Benzine monochlorée $C_6 H_5 Cl$ ([7]).	. . . .
Benzines bichlorées $C_6 H_4 Cl_2$.	$C_6 H_4 Cl_2$.
Benzines trichlorées $C_6 H_3 Cl_3$.	$C_6 H_3 Cl_3$.
Benzines quadrichlor^ées $C_6 H_2 Cl_4$.	$C_6 H_2 Cl_4$.
Benzines quintichlor^ées $C_6 H Cl_5$.	$C_6 H Cl_5$.

Le terme ultime des deux séries est identique, comme on le constate dans toutes les substitutions poussées à bout : c'est ici la benzine perchlorée ou chlorure de carbone $C_6 Cl_6$ (chlorure de Julin).

Il est naturel que les deux procédés (celui de M. Otto et celui de M. Jungfleisch) qui donnent les benzines chlorosubstituées B,

(1) Opérée par chlorure d'iode ou par $Sb Cl_5$.

(2) $C_6 H_6, Cl_2$, — $C_6 H_6, Cl_4$, — $C_6 H_6, Cl_6$, $C_6 H_6, Cl_8$.

(3) C'est à dire par potasse alcoolique, agissant comme $K_2 O$, non comme HKO.

(4) $C_6 (H_4 Cl) Cl, Cl_2$, — $C_6 (H_4 Cl) Cl, Cl_4$, — $C_6 (H_4 Cl) Cl, Cl_6$, — $C_6 (H_4Cl) Cl, Cl_8$.

(5) $C_6 H_5 Cl, Cl_2$, — $C_6 H_5 Cl, Cl_4$, — $C_6 H_5 Cl, Cl_6$, — $C_6 H_5 Cl, Cl_8$.

(6) Action dont les produits sont, sans doute, ensuite aussi traités par $K_2 O$.

(7) N'est évidemment possible, en dehors de la substitution directe, que par $K_2 O$ agissant sur chlorure d'addition $C_6 H_6, Cl_2$.

conduisent au même but, s'il est vrai, comme le pense M. Otto, que la destruction du sulfobenzide par Cl donne, entre autres produits, de la chlorobenzine, sur laquelle agit aussitôt après l'excès de Cl. Les deux procédés n'en feraient alors qu'un seul.

Il est très remarquable de voir les chlorures de chlorobenzine chlorés, qui ont 2 Cl dans la molécule de benzine, se comporter comme les chlorures de benzine pure, qui ont 0 Cl dans la molécule de benzine. Si l'on se rappelle combien les benzines nullement ou *pairement* chlorosubstituées diffèrent des benzines *impairement* chlorosubstituées, celles-ci ayant, par exemple [1], des températures de fusion toujours fort inférieures à celles des termes immédiatement inférieurs de celles-là, — on se demande si les composés A ne proviendront pas aussi des chlorures de chlorobenzine tri et pentachlorés, alors que les dérivés B seraient obtenus par l'action de K_2O sur les chlorures de chlorobenzine bi et quadrichlorés.

En un mot, et revenant à ce qui est bien démontré, nous dirons que, — par perte de 1, 2, 3, 4 Cl H enlevés par 0,5,—1, —1,5, —2 K_2O, — les benzines chlorosubstituées directes sont des kénomères des chlorures de benzine pas ou binairement chlorée, — alors que les benzines chlorosubstituées Otto sont des kénomères des chlorures de benzine monochlorée.

— Un chapitre particulièrement intéressant de la thèse de M. Jungfleisch est celui dans lequel il revient sur les propriétés physiques des corps qu'il a obtenus.

Nous avons déjà vu que les points de fusion des diverses benzines chlorosubstituées sont alternativement hauts et bas, les benzines impairement chlorées fondant à une température plus basse que les benzines-pairement-substituées immédiatement inférieures. Si l'on fait deux séries dans les chlorobenzines A, celle des benzines impairement et celle des benzines pairement chlorées, on trouve, dans chacune d'elles, la même différence entre les points de fusion des termes successifs;

[1] Nous l'avons vu dans la série A, et c'est la même chose dans la série B.

mais la valeur de cette différence est plus grande dans la série paire que dans la série impaire. Par le rapprochement des températures de fusion des dérivés nitrés de ces deux séries de benzines, l'auteur a vu aussi que la substitution de AO_4 à H dans la série impaire élève considérablement le point de fusion, tandis que cette même substitution, opérée chez les corps de la série paire, n'élève pas sensiblement le point de fusion, l'abaisse même dans les composés de chlorosubstitution avancée.

Le rapprochement des points d'ébullition de toutes les benzines pas, peu, beaucoup ou tout à fait chlorées, montre que ces points, comme on le savait déjà, vont en augmentant avec la quantité de Cl; mais le premier et le dernier atomes de Cl fixés produisent un plus grand accroissement dans le point de fusion que les atomes intermédiaires; du reste, l'accroissement dû à ces deux atomes extrêmes est le même (53 ou 54° dans la série A), de même que l'accroissement dû à la fixation des atomes intermédiaires est aussi à peu près constant (34°,5 en moyenne. Ce que l'on sait des benzines brômo, iodo-substituées confirme ce résultat, à la valeur des différences près. La série des chlorures d'éthylène pas, peu ou beaucoup chlorés; la série des brômures de propylène pas, peu ou beaucoup brômés, confirment ce remarquable résultat de l'influence exceptionnelle de la première et de la dernière substitutions.

L'auteur a déterminé les densités de ses composés à diverses températures. Elles croissent avec la richesse en Cl. Mais des résultats nets sont fournis par elles si on les prend aux divers points de fusion, aux divers points d'ébullition, et si, divisant les poids moléculaires par ces densités, on trouve par là les volumes spécifiques aux températures de fusion et d'ébullition. Voici ces résultats :

1° Il y a, aux points de fusion, une différence constante (égale à 30 en moyenne dans la série A) entre les volumes spécifiques des chlorobenzines de rang impair, ainsi qu'entre les volumes spécifiques des chlorobenzines de rang pair : si,

par exemple, on appelle *a* le volume spécifique de la benzine pure à son point de fusion et *b* celui de la chlorobenzine, les volumes spécifiques des autres benzines chlorées A seront, à leurs points de fusion, *a + 30* pour la dichlorobenzine, *a + 2 fois 30* pour la tétra, *a + 3 fois 30* pour la perchlorobenzine, *b + 30* pour la trichloro et *b + 2 fois 30* pour la pentachlorobenzine; mais, entre *a* et *b*, la différence sera autre (moindre) que 15, ou la moitié de 30;

2° Aux points d'ébullition, chaque atome de Cl substitué augmente le volume spécifique d'une égale quantité (17,5 en moyenne dans la série A), c'est à dire qu'ici la différence entre *a* et *b* (si *a* et *b* représentaient les volumes spécifiques des benzines pure et monochlorée à leurs points d'ébullition) serait la même qu'entre 2 quelconques des termes consécutifs suivants.

Il suit de là qu'on appréciera mieux les différences de constitution moléculaire pouvant exister entre deux corps, en comparant ceux-ci à leurs points de fusion plutôt qu'à leurs points d'ébullition, ces différences tendant à disparaître alors comme nous venons de le voir, et comme, du reste, on doit le penser *à priori* en considérant l'identité d'état physique vers laquelle tendent les corps isomériques lorsqu'ils approchent de l'état gazeux.

— M. Jungfleisch, avons-nous dit déjà au début de cet article, paraît avoir eu pour but principal de soumettre au contrôle de l'expérience la théorie-Kékulé sur la constitution de la benzine. Le résultat a été de le mettre en opposition avec le savant chimiste belge.

M. Jungfleisch fait (p. 308) deux objections principales à l'opinion théorique généralement adoptée aujourd'hui : 1° La benzine n'est pas un composé saturé, puisqu'elle est, comme ses dérivés chlorosubstitués, susceptible d'addition; — 2° M. Kékulé a dit (*B.*, III, 10) que, selon la théorie, il ne peut exister qu'une pentachlorobenzine, et nous avons vu qu'il en existe deux; leur densité de vapeur n'ayant pas été déterminée

à cause de leur facile décomposition par la chaleur, on a profité de cette circonstance pour hasarder l'opinion que l'une des benzines quintichlorées pourrait bien être polymère de l'autre; mais leurs points d'ébullition sont trop peu éloignés l'un de l'autre pour qu'on puisse adopter une telle opinion, et cette opinion du reste, si elle était justifiée, prouverait encore mieux l'état incomplet du benzol, les corps non saturés étant seuls susceptibles de polymérie.

§ II. — *Autres dérivés de la benzine.*

— 1° *Dérivé amidé.* — L'*aniline,* dont nous parlerons spécialement au § VI, offre de l'H phénylique et de l'H amidogénique ; aussi est-il facile de comprendre que M. Griess ait pu obtenir avec elle des dérivés chloroïdés, β *chloroïdanilines,* différents de ceux de M. Hofmann, que nous appellerons α *chloroïdanilines.*

— 2° *Dérivés azotés.* — Par l'action de l'acide azoteux sur les α chloroïdanilines, on a l'α *diazobenzol;* les β chloroïdanilines donnent (1) un β *diazobenzol;* c'est à dire que l'isomérie des chloroïdanilines se maintient dans leurs dérivés déchlorés et deux fois plus azotés.

Les diazobenzols ont pour formule $C_6 H_4 A_2$. On connaît un *monazobenzol* n'ayant qu'un A par six atomes de C; il est nommé parfois *azobenzide,* et MM. Glaser, Alexeyeff, l'ont préparé cette année (*B.,* mai 68, p. 374) par oxydation manganique de l'aniline. Mais il faut doubler la formule de ce corps, de sorte que sa production par l'action du permanganate de potasse sur l'aniline doit être représentée ainsi :

$$\underbrace{2\,A\overline{H_2\,(C_6\,H_5)'}}_{\text{Phénylamine.}} + 2\,O = 2\,H_2\,O + \underbrace{C_{12}\,H_{10}\,A_2}_{\text{Azobenzol.}}.$$

M. Glaser dit avoir constaté, dans cette réaction, la produc-

(1) M. Griess, *B.,* janv. 68, p. 61.

tion simultanée d'azoxybenzol (ou azoxybenzide) $C_{12} H_{10} A_2 O$ et d'hydrazobenzol $C_{12} H_{12} A_2$. M. Alexeyeff doute de la formation de ces deux corps-là dans cette circonstance.

Jusqu'à présent, c'est par deux atomes à la fois que l'azote s'est introduit dans le type benzine ou dans le type phénol non doublés : M. Griess avait déjà obtenu (PF., V, 978) le *diazo*-nitrophénol $\overline{C_6 H_3 A_2 (AO_2)'} O$. Ne serait-ce pas un fait général, qui pourrait s'expliquer par le remplacement de 2H typiques-voisins de la benzine ou du phénol par 2 A échangeant entre eux directement la double atomicité restant à chacun d'eux? On comprend très bien qu'un seul A s'introduise dans la benzine, si deux des molécules ainsi modifiées se soudent entre elles : par cette soudure se satisfont les deux atomicités restant à chacun des A. Mais ces atomicités peuvent se satisfaire directement et sans dimérie si 2 A se juxtaposent dans la même molécule de benzine. On aurait en un mot :

```
      H             H                  H
      C             C                  C
 HC //  \ C/A=A\ C //  \ CH       HC //  \ C—A
  |      ||       |      ||        |      ||  ||
 HC \\   / CH    HC \\   / CH     HC \\   / C—A
      C             C                  C
      H             H                  H
         Azobenzol.                Diazobenzol.
```

Cette opinion n'est émise par nous que sous une forme dubitative, car, si l'existence de la quinone, que nous montrerons plus loin être

```
      H
      C
 HC //  \ C—O
  |      ||  |
 HC \\   / C—O
      C
      H
```

, est un argument-par-analogie qui soit en sa faveur, l'existence de deux diazobenzols nous paraît un fait difficile à expliquer dans la théorie des substances aromatiques de M. Kékulé.

— 3° *Dérivés dichloroïdés correspondants aux dérivés diazotés.* — L'isomérie des chloroïdanilines, que nous avons vue se maintenir dans les diazobenzols, persiste encore chez les dichloroïdobenzols dérivés de ces derniers corps : les α diazobenzols donnent des *α dichloroïdobenzols,* et les β diazobenzols des β *dichloroïdobenzols* (1). Ces derniers sont plus fusibles que leurs isomères.

— 4° Nous ne mentionnons ici que pour mémoire :

(*a*) Le dérivé monoxhydrylé de la benzine, appelé ***phénol,*** C_6H_6O;

(*b*) Les trois dérivés dioxhydrylés : ***pyrocatéchol*** ou ***acide*** *oxyphénique, hydroquinone* [voir (*c*)] et ***résorcine;*** — et le dérivé trioxhydrylé *(pyrogallol* ou *acide pyrogallique);*

(*c*) Le dérivé dioxygéné appelé *quinone,* $C_6H_4O_2$, et le composé relativement saturé, *hydroquinone,* $C_6H_6O_2$, composé isomérique avec le pyrocatéchol et avec la résorcine, que fournit l'hydruration de la quinone;

(*d*) Le dérivé amidé, *aniline,* déjà mentionné en tête du présent § et sur le compte duquel nous avons à revenir;

(*e*) Le dérivé pseudo-cyané appelé *phénylcarbylamine.*

Ces corps seront étudiés dans des § à part : ils y seront considérés comme des types, dont nous signalerons les dérivés spéciaux.

§ III. — *Du phénol et de ses dérivés particuliers.*

— 1° *Justification de la constitution atomique de la benzine par l'oxydation du phénol.* — M. Berthelot a déjà traité la benzine par le permanganate de potasse et constaté la difficulté d'oxydation de cet hydrocarbure : il n'a obtenu, d'une manière bien nette, de ce traitement, que de l'acide oxalique (condensation C_2).

M. Tollens a pensé pouvoir éclairer la constitution de la

(1) M. Griess, *B.,* janv. 68, p. 61.

benzine par l'oxydation, en s'adressant de préférence au phénol qui, déjà oxydé, semble devoir être plus oxydable. Laurent, qui avait déjà fait l'expérience, n'avait non plus noté que l'acide oxalique comme produit. M. Reichenbach avait entrevu, en outre, une résine mal caractérisée.

Traitant donc le phénol par $Mn\,O_4\,K$, M. Tollens (*C.-r.*, 31 août 68, p. 517) a obtenu les deux corps de Laurent et de M. Reichenbach, et, en dehors de là, rien de notable, rien qui ne soit attribuable à des réactions fort secondaires.

Ces résultats sont d'accord avec la théorie-Kékulé : ils prouvent qu'il n'y a pas, dans le noyau C_6, de groupe particulier plus grand que C_2.

— 2° *Éthers phényliques de l'acide phosphorique.* — M. Glutz (*B.*, mai 68, p. 381) a préparé deux phosphates d'oxyde de phényle :

1° Le tribasique, correspondant au phosphate trisodique; il existe dans le résidu de la préparation du chlorure de phényle par phénol et $P\,Cl_5$; il a été brômé, après son obtention, dans chacune des molécules de sa base;

2° L'hydrobibasique, correspondant au phosphate de soude ordinaire du commerce ou phosphate hydrobisodique; ce dernier, qui a encore un H basique, se comporte comme un *acide,* que l'auteur appelle *dioxyphényl-phosphorique.*

— 3° *Acide trichlorophénique.*—M. Faust (*B.*, mars 68, p. 234) a donné de nouveaux détails sur le *trichlorophénol,* corps qui résulte de l'action du chlore sur le phénol pur. Il a préparé divers trichlorophénates et l'éther éthylique de cet acide. L'acide nitrique, en agissant sur le trichlorophénol, donne, selon les auteurs, du chloranile; M. Faust a constaté, dans cette circonstance, la production, très facile, de la *dichloroquinone.*

— 4° *Acide phénolsulfonique stable.* — Ce corps se prépare [1] par $SO_4\,H_2$ et phénol, et, comme sa stabilité et celle de ses sels

[1] M. Menzner, *B.*, mai 68, p. 378.

font de lui l'analogue de l'acide iséthionique, c'est lui dont il a déjà été question à la page 91 et que nous avons nommé *phénoliséthionique*. M. Menzner a étudié un grand nombre de phénoliséthionates, sels qu'il nomme *oxyphénylsulfates*.

— 5° *Les deux mononitrophénols*. — Si tous les H de la benzine sont identiques, il n'en est pas de même de tous les H du phénol : celui de l'oxhydryle diffère évidemment de ceux du noyau phénylique, et ces derniers sont différenciés par leur éloignement de l'oxhydryle. Aussi, alors qu'il n'y a qu'une *nitro*, qu'une *amido*, qu'une *chlorobenzine*, il existe des *nitro*, des *amido*, des *chlorophénols*.

On sait déjà depuis quelques années qu'il y a deux nitrophénols. MM. Schmitt et Cook (*B.*, déc. 68, p. 462) ont poursuivi dans les dérivés l'isomérie de ces corps :

1° L'*amidophénol* de l'*ortho* ou *isonitrophénol* diffère de l'*amidophénol* que donne le *nitrophénol volatil*.

2° Les chlorhydrates de ces amidophénols, réduits par l'acide azoteux au sein de l'alcool absolu et dans un vase entouré de glace, se transforment en chlorhydrates de diazophénols. Or, le *chlorhydrate d'orthodiazophénol* diffère du *chlorhydrate de l'autre diazophénol*. — On n'a pu isoler ces diazophénols.

3° Les chloroplatinates de diazophénols donnent des chlorophénols par la distillation : or, l'*orthochlorophénol*, identique au chlorophénol que M. Dubois a obtenu (1) par l'action du chlorure de sulfuryle sur le phénol, ne ressemble pas au *chlorophénol médiatement dérivé du nitrophénol volatil*.

— 6° *Dinitrophénol*. — M. Gruner (*B.*, mars 68, p. 235) prépare facilement l'*acide dinitrophénique* en ajoutant peu à peu à de l'acide azotique ordinaire une solution saturée de phénol pur : quand la réaction est terminée, on voit se déposer d'abondants cristaux, qu'on lave à l'eau et qu'on fait recristalliser dans l'alcool. Ce savant fournit de nouveaux détails sur

(1) *Bull. Soc. ch.*, VII, 198.

le dinitrophénol, ses sels, ses éthers, ses combinaisons avec des alcaloïdes, avec l'urée, avec la naphtaline.

— 7° *Trinitrophénol.* — On sait que l'*acide picrique, carbazotique* ou *trinitrophénique*, $C_6 \overline{H_3 (AO_2)'_3} O$,

Traité par solution bouillante d'hypochlorite de chaux, donne *chloropicrine* $C Cl_3 AO_2$;

Traité par mélange de $Cl H$ et de $Cl O_3 K$, donne *chloranile* ou *perchloroquinone* $C_6 Cl_4 O_2$.

On sait que le phénol, traité successivement et dans certaines conditions par Cl et par $AO_3 H$, donne l'*acide chlorodinitrophénique* $C_6 \overline{H_2 Cl (AO_2)'_2} O$.

M. Stenhouse (*B.*, avril 68, p. 327) signale les trois dérivés ci-dessus parmi les produits du traitement de l'acide picrique par le chlorure d'iode, traitement qu'on peut remplacer par un courant rapide de Cl passant dans un mélange d'acide picrique, d'iode et d'eau.

— 8° *Amidophénols obtenus par réduction modérée et par réduction énergique du trinitrophénol.* — On sait que par l'action réductrice de SH_2 sur l'acide picrique, M. Aimé Girard a obtenu l'*acide picramique, dinitrophénamique* ou *amidodinitrophénol* :

$$\underbrace{C_6 \overline{H_2 (AO_2)'_3} O}_{\text{Acide picrique.}} + 3 SH_2 = 3 S + 2 H_2 O + \underbrace{C_6 \overline{H_2 (AO_2)'_2 (AH_2)'} O}_{\text{Acide picramique.}}$$

En publiant sa découverte, l'auteur a signalé en même temps le retour de l'acide picramique à l'acide picrique par l'action de l'acide azotique :

$$\underbrace{C_6 \overline{H_2 (AO_2)'_2 (AH_2)'} O}_{\text{Acide picramique.}} + {}_2 O = H_2 O + \underbrace{C_6 \overline{H_2 (AO_2)'_3} O}_{\text{Acide picrique.}}$$

Cette substitution inverse a été confirmée par les uns, niée par les autres. M. Stenhouse (*B.*, sept. et oct. 68, p. 270) explique ces divergences par la production simultanée d'un autre corps, le *diazodinitrophénol*, dans le traitement azotique de l'acide picramique :

$$\underbrace{C_6 \overline{H_3 (AO_2)'_2 (AH_2)'} O}_{\text{Acide picramique.}} + AHO_3 = \underbrace{C_6 \overline{H_2 A_2 (AO_2)'_2} O}_{\text{Diazodinitrophénol.}} + 2 H_2O + \dot{O}.$$

Ce dernier O est un de ceux qui interviennent dans la réaction antérieurement figurée. — Selon la température ou la concentration de l'acide, c'est l'acide picrique ou le diazodinitrophénol qui prédomine, et cela avec des écarts très variables. Cette circonstance explique le désaccord des expérimentateurs sur ce point.

Les composés du type AH_3 se combinent directement avec les hydracides et avec les oxacides hydratés : l'acide picramique n'échappe pas à cette règle. M. Petersen (*B.*, déc. 68, p. 462) a décrit son chlorhydrate, son chloroplatinate, son sulfate, son azotate (ce dernier obtenu par double décomposition entre le chlorhydrate et $A\,Ag\,O_3$).

— Par une réduction de l'acide picrique beaucoup plus complète que celle que peut opérer SH_2, réduction obtenue à l'aide de l'iodure de phosphore, M. Heintzel (*Revue Nicklès*, 68, p. 42) a obtenu le *triamidophénol* $C_6 \overline{H_3 (AH_2)'_3} O$, dont quelques sels avaient déjà été décrits il y a quelques années par M. Lautemann. Il décrit particulièrement le chlorhydrate de cette base et les sels doubles que ce chlorhydrate peut former avec divers chlorures métalliques.

On n'a pas encore pu obtenir le composé intermédiaire entre l'acide picramique et le triamidophénol, composé qui, produit par une réduction moyenne de l'acide picrique, serait le *nitrodiamidophénol* $C_6 \overline{H_3 (AO_2)' (AH_2)'_2} O$.

§ IV. — *Phénols di et triatomiques.*

— 1° *Dérivés du pyrocatéchol ou acide oxhydrylphénique.* — M. Hlasiwetz (*B.*, juin 68, p. 502) a traité la dioxhydrylbenzine par un excès de brôme, enlevant ensuite par la chaleur la partie non fixée du réactif, et il a brômo-substitué 4H. L'*acide tétrabromoxyphénique* ainsi obtenu, $C_6 \overline{H_2 Br_4} O_2$, a été traité

par la potasse dans l'espoir que, changeant ses 4 Br pour 4 OH, il donnerait un acide $C_6 H_6 O_6$ de même composition que l'acide aconitique; mais, probablement par suite d'une action plus profonde, l'auteur n'a obtenu que les acides acétique et oxalique.

— L'*acide styphnique,* obtenu par l'action de l'acide nitrique sur des gommes-résines, peut être considéré comme du *trinitropyrocatéchol* $C_6 \overline{H (AO_2)'_3} \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right.$, ou encore comme de l'*acide oxhydryl* ou *oxypicrique.* Si M. Stenhouse a obtenu (voir ci-dessus, p. 265) chloropicrine, chloranile et chlorodinitrophénol, dans le traitement de l'acide picrique par le chlorure d'iode, il n'a pu avoir que de la chloropicrine (*B.*, avril 68, p. 328) en infligeant le même traitement à l'acide styphnique.

— 2° *Dérivé du pyrogallol ou acide dioxhydrylphénique.* — M. Hlasiwetz (*B.,* juin 68, p. 501) a traité la trioxhydrylbenzine par un excès de Br, enlevant ensuite par la chaleur la partie non fixée du réactif, et il a brômo-substitué 3 H. L'*acide tribromopyrogallique* ainsi obtenu, $C_6 \overline{H_3} Br_3 O_3$, est isomérique avec la tribromophloroglucine; M. Hlasiwetz fait une étude comparative de ces deux corps.

§ V. — *Quinone, hydroquinone et leurs dérivés.*

Nous reviendrons sur ces produits chapitre XI, article 4, à propos d'un parallélisme intéressant pour lequel ils ont servi de modèle.

Ces corps ont été, en 1868, l'objet de nombreuses recherches. Comme il est facile de mettre à part ce qui concerne la dichloroquinone, son alcool et son acide, nous commencerons par elle la revue que nous avons à faire.

— 1° *Dichloroquinone et ses dérivés.* — Dans la préparation de l'acide trichlorophénomalique, M. Carius (*B.,* juill. 68, p. 49) a observé la formation de benzine chlorée (c'est tout naturel), mais aussi celle de *dichloroquinone* $C_6 \overline{H_2 Cl_2} O_2$. Il s'est attaché

alors à ce dernier corps, et a donné un procédé, que l'on comprendra suffisamment si nous disons qu'il est fondé sur la réaction de l'acide chloreux naissant sur la benzine, pour la préparation de ce dérivé qu'il croit précédé de la formation de *dichlorhydroquinone :* $C_6H_6 + Cl_2O_3 = H_2O + C_6H_4Cl_2O_2$; après quoi, on aurait : $C_6H_4Cl_2O_2 + 2C_6H_6 + Cl_2O_3 = 3H_2O + 2C_6H_5Cl + 2C_6\overline{H_2Cl_2}O_2$.

On sait par M. Staedeler que la solution potassique de dichloroquinone laisse déposer à la longue des aiguilles rouges; M. Carius a obtenu des combinaisons semblables avec la chaux, la baryte; il en a isolé l'élément électro-négatif, et a reconnu en lui la dichlorhydroquinone. Il a observé de plus, dans cette réaction, une substance ulmique et un acide amorphe qui lui paraissent dériver d'*acide dichloroquinonique* qui se constituerait d'abord à l'état de sel pour se dédoubler presque aussitôt en perdant du Cl. Voici donc quelle serait la première action de l'alcali :

$$\underbrace{2C_6H_2Cl_2O_2}_{\text{Dichloroquinone (aldéhyde).}} + HOK = \underbrace{C_6H_4Cl_2O_2}_{\text{Dichlorhydroquinone (alcool).}} + \underbrace{C_6HKCl_2O_3}_{\text{Ac. dichloroquinonique.}}$$

— 2° *Tri, tétrachloroquinones et leurs dérivés.* — On sait que le phénol, traité par mélange de ClH et de chlorate de potasse, fournit du *chloranile* ou *quinone perchlorée* $C_6Cl_4O_2$, — tout comme le fournit son dérivé l'acide picrique, — tout comme le fournit (1) son autre dérivé l'acide phénolisethionique. C'est même avec le phénol que M. Hofmann a recommandé de préparer le chloranile. Dans ce procédé, le rendement est assez faible, par suite de la production simultanée de *trichloroquinone* et d'une huile rouge. M. Graebe (*Ann. ch. et ph.*, déc. 68, p. 434) détruit l'huile rouge, qui souille les cristaux formés à la surface, en continuant à ajouter ClO_3K jusqu'à ce que ces cristaux deviennent jaunes. Mais ces cristaux sont

(1) M. Koch, *B.*, sept. et oct. 68, p. 270.

formés de chloranile (tétrachloroquinone) et de trichloroquinone). Pour séparer ces deux corps, l'auteur se fonde sur la solubilité de la *trichlorhydro* et sur l'insolubilité de la *tétrachlorhydroquinone* dans l'eau bouillante; il doit donc, par réduction et comme nous allons le rappeler, transformer les quinones en hydroquinones, et, après avoir séparé le chlorhydranile, le ramener par oxydation à l'état de chloranile. M. Stenhouse lève la difficulté d'une façon bien plus avantageuse (*B.*, 68, 2e sem., p. 268) : il traite par chlorure d'iode le produit brut, c'est à dire mélangé de ses deux accessoires; par là, il transforme ceux-ci en chloranile et triple ainsi le rendement du procédé-Hofmann.

On sait que, par l'emploi de SO_2, M. Staëdeler a fixé 2H sur le chloranile, et obtenu ainsi le chlorhydranile ou tétrachlorhydroquinone $C_6Cl_4H_2O_2$. M. Stenhouse, par l'emploi d'un mélange de IH et de P (autre agent réducteur), a obtenu un rendement plus grand en chlorhydranile, et c'est bien du chlorhydranile qu'il a là, car ce corps, par oxydation nitrique, retourne à l'état de chloranile.

Le chlorhydranile peut avoir ses 2 H remplacés par 2 R' : M. Graëbe ([1]) obtient $C_6Cl_4K_2O_2$ par dissolution du chlorhydranile dans la potasse, et cette espèce de sel se change en chloranilate de potasse au contact de l'air; ce même sel, par iodure d'éthyle, fournit l'éther correspondant; le *diacétylchlorhydranile* $C_6Cl_4(C_2H_3O)'_2O_2$ s'obtient par chlorure d'acétyle et chlorhydranile; on l'obtient également par chlorure d'acétyle et chloranile, les 2 Cl du chlorure d'acétyle se portant sans doute alors sur un excès de chlorure pour former des produits de substitution; on l'obtient encore, avec élimination d'un seul ClH, par chlorure d'acétyle et trichloroquinone.

M. Staëdeler a signalé un congénère de son hydrochloranile, ou chlor-hydranile. M. Stenhouse a trouvé que ce congénère

([1]) Important Mémoire, traduit et analysé par M. Wurtz : *Ann. ch. et ph.*, déc. 68, p. 433 à 447.

est un acide, qu'il n'a pas pu encore obtenir pur, mais dont un dérivé pyrogéné n'est autre chose que la *trichlor-hydroquinone* de M. Staëdeler, qui est $C_6 Cl_3 H_3 O_2$, formule dans laquelle H_2, comme nous l'avons vu pour le chlorhydranile, peuvent être remplacés par $2R'$ ou par R'', — R étant un radical positif ou négatif. Par oxydation nitrique, cette trichlorhydroquinone perd ses 2H d'addition, et donne (avec de la chloropicrine qui se dégage accessoirement) de la trichloroquinone *pure* $C_6 Cl_3 HO_2$: ce qui est à noter, car on ne connaissait guère de procédé permettant d'obtenir ce corps *pur*.

Quelquefois, par oxydation moins complète (peu d'acide azotique froid), on a des aiguilles noires, appelées par M. Graëbe *hexachloroquinhydrone, hexa* parce qu'elles résultent forcément d'une trichlorhydroquinone doublée [1] :

$$\underbrace{2\,C_6\,\overline{Cl_3\,H\,(OH)'_2}}_{\text{Trichlorhydroquinone.}} + O = H_2O + \underbrace{C_{12}\,\overline{Cl_6\,H_2\,(OH)'_2\,O''}}_{\text{Hexachloroquinhydrone.}}$$

M. Stenhouse, profitant de la présence d'un dernier H dans la formule de la trichloroquinone, a brômé ce corps et a obtenu la *trichlorobromoquinone* $C_6 Cl_3 Br O_2$, susceptible, comme les autres quinones plus ou moins substituées, de fixer 2H, que l'auteur a pu lui ajouter en effet (par IH et P), obtenant ainsi la trichloro-brom-hydroquinone $C_6 Cl_3 Br H_2 O_2$.

— On sait que le chloranile se dissout aisément à chaud dans la potasse étendue, et donne, à l'air, une liqueur pourpre qui, additionnée de Cl H, dépose [2] par le refroidissement des cristaux d'un brun-rougeâtre d'*acide chloranilique* [3],

[1] Par la perte d'un seul H, — $C_6\,\overline{Cl_3\,H\,(OH)'_2}$ donnerait évidemment un composé incomplet, ayant encore une atomicité à satisfaire, le composé $C_6\,\overline{Cl_3\,H\,(OH)'\,O}$ —, qui ne représente conséquemment qu'une $\frac{1}{2}$ molécule.

[2] M. Graëbe (*Ann. ch. et ph.*, déc. 68, p. 439) a légèrement modifié le procédé de préparation que nous donnons là.

[3] La trichloroquinone se comporte de même (M. Graëbe) :

$$C_6\,\overline{Cl_3\,HO_2} + 2\,KHO = C_6\,\overline{Cl_2\,(OH)'_2}\,O_2 + HCl + H_2.$$

$C_6\,Cl_2\,H_2\,O_4$, acide qu'on peut considérer comme *dioxhydrylchloranile* $C_6\,\overline{Cl_2\,(OH)'_2}\,O_2$ et qui est bibasique ainsi qu'il y a lieu de l'admettre pour un composé qui contient deux oxhydryles à côté de 2 O en sus. Le caractère incomplet du chloranile doit donc persister dans l'acide chloranilique. M. Koch (*B.*, sept. et oct. 68, p. 270) a pu obtenir en effet par les réactifs hydrogénants ($Hg\,Na_2$ et eau, Sn et Cl H, SO_2), un bihydrure d'acide chloranilique, l'*acide hydrochloranilique* $C_6\,Cl_2\,H_4\,O_4$, que l'air humide et d'autres oxydants ramènent à l'état d'acide chloranilique, et que quatre molécules de chlorure d'acétyle transforment (M. Graëbe) en *acide tétracétylhydrochloranilique* $C_6\,Cl_2\,(C_2\,H_3\,O)'_4\,O_4$. Si SO_2 est insuffisant, on a, par réduction moins complète, la tétrachlorotétroxyquinhydrone, produit de même ordre que l'hexachloroquinhydrone (M. Graëbe).

M. Koch a traité comparativement par $P\,Cl_5$ les acides chloranilique et hydrochloranilique (à l'état de sels de potasse), et il a par ce moyen, selon la façon d'agir ordinaire du réactif, mis 2 Cl à la place de 2 OH, et obtenu les chlorures de ces acides, correspondants au chlorure d'acétyle : c'est le chloranile qui joue le rôle de ce chlorure vis à vis de l'acide chloranilique, et un isomère de l'hydrochloranile qui le remplit vis à vis de l'acide hydrochloranilique. Voici les réactions :

$$\underbrace{C_6\,Cl_2\,K_2\,O_4}_{\text{Acide chloranilique.}} + 2\,P\,Cl_5 = 2\,Cl\,K + 2\,PO\,Cl_3 + \underbrace{C_6\,Cl_4\,O_2}_{\text{Chloranile.}}$$

$$\underbrace{C_6\,Cl_2\,H_2\,K_2\,O_4}_{\text{Acide hydrochloranilique.}} + 2\,P\,Cl_5 = 2\,Cl\,K + 2\,PO\,Cl_3 + \underbrace{C_6\,Cl_4\,H_2\,O_2}_{\text{Chlorure d'acide hydrochloranilique, isomère de l'hydrochloranile.}}$$

Le chloranile lui-même, traité par excès de $P\,Cl_5$ (donnant excès de Cl naissant), ne se change pourtant (¹) qu'en hexachlorobenzine :

$$C_6\,Cl_4\,O_2 + 2\,P\,Cl_5 = 2\,PO\,Cl_3 + C_6\,\overline{Cl_4\,Cl_2} + Cl_2.$$

(¹) Mémoire de M. Graëbe.

Le chlorhydranile donne le même produit, mais dégage $2\,ClH$.

La trichloroquinone donne le même produit, mais ne dégage qu'un seul ClH :

$$C_6\overline{HCl_3}O_2 + 2PCl_5 = 2POCl_3 + C_6Cl_6 + ClH.$$

Le trichlorhydroquinone se transforme, par PCl_5, en un mélange de penta et d'hexachlorobenzine. Le pentachlorobenzine est évidemment le produit normal :

$$C_6Cl_3H_3O_2 + 2PCl_5 = 2POCl_3 + C_6\overline{Cl_5H} + 2ClH;$$

la formation de l'hexachlorobenzine doit être corrélative de celle de trichlorure de P formé aux dépens du tiers du réactif :

$$C_6Cl_3H_3O_2 + 3PCl_5 = 2POCl_3 + C_6Cl_6 + 3ClH + PCl_3.$$

— Une partie importante du Mémoire de M. Graëbe est celle dans laquelle (¹) il rappelle et continue les travaux de M. Hesse sur les dérivés sulfoniqués du chloranile :

On sait que, par l'action des sulfites de potasse sur le chloranile, M. Hesse a obtenu les sels potassiques de l'*acide dichlorhydroquinodisulfonique* $C_6\overline{Cl_2(HSO_3)'_2}H_2O_2$ et de l'*acide thiochronique* $C_6\overline{(HSO_3)'_5}HO_2$. Le premier acide domine si l'on emploie le bisulfite de potasse :

$$\underbrace{C_6Cl_4\left\{\begin{matrix}-O\\ |\\ -O\end{matrix}\right.}_{\text{Tétrachloroquinone.}} + \underbrace{3H(KSO_3)'}_{\text{Bisulfite.}} + \underbrace{H(OH)'}_{\text{Eau.}} = \underbrace{C_6\overline{Cl_2(KSO_3)'_2}\left\{\begin{matrix}OH\\ OH\end{matrix}\right.}_{\text{Dichlorhydroquinodisulfonate.}} + \underbrace{OH(KSO_3)'}_{\text{Bisulfate.}} + 2ClH;$$

le second, si l'on emploie le sulfite neutre :

$$\underbrace{C_6Cl_4\left\{\begin{matrix}-O\\ |\\ -O\end{matrix}\right.}_{\text{Tétrachloroquinone.}} + \underbrace{5K(KSO_3)'}_{\text{Sulfite.}} + \underbrace{H(OH)'}_{\text{Eau.}} = \underbrace{C_6(KSO_3)'_4\left\{\begin{matrix}OH\\ O(KSO_3)'\end{matrix}\right.}_{\text{Thiochronate.}} + 4ClK + \underbrace{K(OH)'}_{\text{Potasse.}}.$$

Le dichlorhydroquinodisulfonate de potasse, par excès de

(¹) Pages 440 et suiv.

potasse, se convertit à l'air (M. Hesse) en *euthiochronate de potasse :*

$$\underbrace{C_6\,\overline{Cl_2\,(KSO_3)'_2}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.}_{\text{Dichlorhydroquinodisulfonate.}} + 2H(OK)' + O = \underbrace{C_6\,\overline{(OK)'_2\,(KSO_3)'_2}\left\{\begin{matrix}-O\\ |\\ -O\end{matrix}\right.}_{\text{Euthiochronate.}} + 2ClH + H_2O.$$

Le même sel est obtenu, sans intervention de l'air, par excès de potasse sur thiochronate de potasse :

$$\underbrace{C_6(KSO_3)'_4\left\{\begin{matrix}OH\\O\,(KSO_3)'\end{matrix}\right.}_{\text{Thiochronate.}} + 2H\,(OK)' = \underbrace{C_6\,\overline{(OK)'_2\,(KSO_3)'_2}\left\{\begin{matrix}-O\\ |\\ -O\end{matrix}\right.}_{\text{Euthiochronate.}} + \underbrace{3H\,(KSO_3)'}_{\text{Bisulfite.}}.$$

L'euthiochronate de BaO, traité par SO_4H_2, fournit l'*acide euthiochronique,* qui est de l'*acide dioxhydrylquinodisulfonique* $C_6\,\overline{(OH)'_2\,(HSO_3)'_2}\left\{\begin{matrix}-O\\ |\\ -O\end{matrix}\right.$.

La réduction de l'acide thiochronique $C_6\,(HSO_3)_4\left\{\begin{matrix}OH\\O\,(HSO_3)'\end{matrix}\right.$ (à l'état de sel) fournit [1] (à l'état de sel) l'*acide β hydroquinodisulfonique* $C_6\,\overline{H_2\,(HSO_3)'_2}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$, appelé β parce qu'il est isomérique avec un produit α du traitement de l'acide quinique par SO_4H_2. — La réduction de l'acide euthiochronique $C_6\,\overline{(OH)'_2\,HSO_3)'_2}\left\{\begin{matrix}-O\\ |\\ -O\end{matrix}\right.$ (à l'état de sel) fournit (à l'état de sel) l'*acide hydroeuthiochronique ou tétroxhydrylbenzoldisulfonique* $C_6\,\overline{(OH)'_4\,(HSO_3)'_2}$. — Plusieurs sels de ces acides ont été étudiés.

— L'histoire des dérivés sulfoniqués de la tétrachloroquinone a servi de modèle à M. Graëbe pour l'obtention de semblables dérivés avec la trichloroquinone (p. 444 de son Mémoire) :

[1] Mais un meilleur procédé est le chauffage en vase clos avec de l'eau :

$$\underbrace{C_6\,(KSO_3)'_4\left\{\begin{matrix}OH\\O\,(KSO_3)'\end{matrix}\right.}_{\text{Thiochronate.}} + \underbrace{3H\,(OH)'}_{\text{Eau.}} = \underbrace{C_6\,\overline{H_2\,(KSO_3)'_2}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.}_{\beta\text{ hydroquinodisulfonate.}} + \underbrace{3OH\,(KSO_3)'}_{\text{Bisulfate.}}.$$

Dissoute dans solution chaude de bisulfite de potasse, celle-ci a donné (en même temps qu'un euthiochronate) un *trichlorhydroquinosulfonate* dont l'acide a été isolé du sel de Pb par SH_2 :

$$\underbrace{C_6\,\overline{Cl_3\,H}\left\{\begin{matrix}-O\\ \mathrm{I}\\ -O\end{matrix}\right.}_{\text{Trichloroquinone.}} + \underbrace{H(KSO_3)'}_{\text{Bisulfite.}} = \underbrace{C_6\,\overline{Cl_3\,(KSO_3)'}\left\{\begin{matrix}OH\\ OH\end{matrix}\right.}_{\text{Ac. trichlorhydroquinosulfonique (à l'état de sel).}}$$

Le dérivé correspondant du chloranile, par excès de potasse et à l'air, se convertit en acide euthiochronique (à l'état de sel), acide qui retourne au type de la quinone, c'est à dire qui a 2 O liés l'un à l'autre par une de leurs atomicités; — le trichlorhydroquinosulfonate, par excès de potasse et à l'air, se convertit, de même, en un acide (à l'état de sel), l'*acide chlorodioxhydrylquinosulfonique,* qui retourne également au type de la quinone, puisqu'il est $C_6\,\overline{Cl\,(OH)'_2\,(HSO_3)'}\left\{\begin{matrix}-O\\ \mathrm{I}\\ -O\end{matrix}\right.$. Cet acide, ainsi obtenu, est à l'état de sel tribasique :

$$C_6\,\overline{Cl_3\,(KSO_3)'}\left\{\begin{matrix}OH\\ OH\end{matrix}\right. + 2\,H\,(OK)' + O = C_6\,\overline{Cl\,(OK)'_2\,(KSO_3)'}\left\{\begin{matrix}-O\\ \mathrm{I}\\ -O\end{matrix}\right. + 2\,ClH + H_2O.$$

Mais, traité, à l'état concentré, par ClH, il n'est plus que monobasique :

$$C_6\,\overline{Cl\,(OK)'_2\,(KSO_3)'}\left\{\begin{matrix}-O\\ \mathrm{I}\\ -O\end{matrix}\right. + 2\,Cl\,H = 2\,Cl\,K + C_6\,\overline{Cl\,(OH)'_2\,(KSO_3)'}\left\{\begin{matrix}-O\\ \mathrm{I}\\ -O\end{matrix}\right..$$

§ VI. — *Aniline et anilides.*

— 1° ***Préparation de l'aniline pure avec l'aniline commerciale.*** (M. Rosenstiehl, *B.,* sept. et oct. 68, p. 197.)— L'aniline de M. Coupier contient 0,05 d'un mélange de toluidine et de pseudotoluidine. Comme l'oxalate neutre de cette dernière base est soluble dans l'éther, alors que les oxalates neutres des deux autres y sont quasi-insolubles, on transforme l'alcali commer-

cial en oxalate, qu'on lave à l'éther jusqu'à ce que l'alcali libéré de l'oxalate qui reste ne donne plus, avec le chlorure de chaux en présence de l'éther, une base colorable en rouge par les acides (réaction caractéristique et la plus sensible de la pseudotoluidine). Les deux oxalates d'aniline et de toluidine qui restent sont alors changés en chlorhydrates, et, comme le chlorhydrate de toluidine est cinq à six fois moins soluble dans l'eau que celui d'aniline, il se dépose le premier, et on produit des cristallisations successives jusqu'à ce que les dernières de ces cristallisations donnent une solubilité constante, qui est celle du chlorhydrate d'aniline pur, chlorhydrate qu'on n'a plus qu'à obtenir par évaporation totale et à décomposer.

— 2° *Acides anilidés.* — Nous avons à parler ici (*a*) de la constitution des anilides acides, (*b*) d'un perfectionnement du procédé de préparation de l'acide oxanilique, (*c*) de l'anilide de l'acide glycolanilidique.

(*a*) *Les acides anilidés contiennent-ils le phényle en remplacement d'un H typique de l'ammoniaque, ou bien le possèdent-ils en remplacement de l'H du résidu monatomique de leur acide?* En d'autres termes, les acides anilidés sont-ils des alcalamides ou des amides?

MM. Engelhardt et Latschinoff (*B.*, sept. et oct. 68, p. 276) ont résolu cette question en faveur de la première opinion, au moins pour ce qui concerne l'*acide sulfanilidique.*

Par l'action du chlorure de benzoyle sur cet acide, et mieux encore sur son sel de potasse, ils ont pu le benzoyler, et ils ont étudié divers benzoylsulfanilidates. Le même *acide benzoylsulfanilidique* est obtenu par addition de SO_3 à la benzanilide; mais la première réaction donne un rendement bien plus grand.

Il a été impossible d'introduire une deuxième molécule de benzoyle dans l'acide sulfanilidique. Cet acide est donc

$$A \left\{ \begin{array}{l} (C_6H_5)' \\ (SO_2.OH)' \\ H \end{array} \right. \text{, et non pas } A \left\{ \begin{array}{l} [SO_2.O(C_6H_5)]' \\ H \\ H \end{array} \right.$$

; et l'action du chlorure de benzoyle sur un de ses sels doit être représentée par :

$$\underbrace{A\left\{\begin{matrix}(C_6H_5)'\\(SO_2.OK)'\\H\end{matrix}\right.}_{\text{Sulfanilidate.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}Cl\\(C_7H_5O)'\end{matrix}\right\}}_{\text{Chlorure de benzoyle.}} = \underbrace{A\left\{\begin{matrix}(C_6H_5)'\\(SO_2.OK)'\\(C_7H_5O)'\end{matrix}\right.}_{\text{Benzoylsulfanilidate.}} + \left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}.$$

L'acide benzoylsulfanilidique est peu stable : il effectue facilement, dans l'eau et par un H_2O, une réaction inverse de celle ci-dessus, revenant à l'état d'acide sulfanilidique avec production concomitante d'acide benzoïque.

— (*b*) M. Claus (*B.*, juillet 68, p. 48 et 49) a modifié légèrement le procédé-Laurent et Gerhardt de *préparation de l'acide oxanilique* $A\left\{\begin{matrix}(C_2O_2.OH)'\\(C_6H_5)'\\H\end{matrix}\right.$. Après qu'on a fondu ensemble l'aniline et l'acide oxalique, on traite par l'eau, qui dissout l'acide anilidé, on fait bouillir avec excès de chaux, on filtre, on sature la liqueur par SO_4H_2 et on évapore pour avoir, secs, le sulfate de chaux et l'acide oxanilique. Ce dernier seul est soluble dans l'éther, de sorte qu'on l'isole par ce menstrue.

— (*c*) MM. Wischin et Wilm (*B.*, août 68, p. 133 et 134) ont préparé l'*anilide glycolanilidique,* qui correspond à l'amide glycolamidique.

On prépare cette dernière par une molécule d'éther monochloracétique et trois molécules d'ammoniaque :

$$\left.\begin{matrix}(C_2\overline{H_2Cl}O)'\\(C_2H_5)'\end{matrix}\right\}O + 3A\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. = Cl\,AH_4 + C_2H_6O + A\left\{\begin{matrix}[C_2H_2O.AH_2]'\\H\\H\end{matrix}\right.;$$

On prépare la première par une molécule d'éther monochloracétique et trois molécules d'aniline (chauffées, avec un peu d'eau, en tubes scellés) :

$$\left.\begin{matrix}(C_2\overline{H_2Cl}O)'\\(C_2H_5)'\end{matrix}\right\}O + 3A\left\{\begin{matrix}(C_6H_5)'\\H\\H\end{matrix}\right. =$$

$$= Cl\,\overline{AH_3(C_6H_5)'} + C_2H_6O + A\left\{\begin{matrix}[C_2H_2O.\overline{AH(C_6H_5)'}]'\\(C_6H_5)'\\H\end{matrix}\right..$$

§ VII. — *Carbylamine et carbylurée.*

— 1° *Phénylcarbylamine* ou *phénylformionitrile* $A^{\prime\prime\prime} \left\{ \begin{matrix} C'' \\ (C_6 H_5)' \end{matrix} \right.$ — Ce composé a été préparé par M. Hofmann ([1]) à l'aide de son procédé général d'obtention des pseudo-cyanures alcooliques ou phénoliques (chloroforme agissant sur la monamine primaire de la famille au sein de potasse alcoolique) :

$$CH\,Cl_3 + \overline{AH_2\,(C_6\,H_5)'} = 3\,Cl\,H + \overline{AC\,(C_6\,H_5)'}.$$

Cette base a les caractères généraux des carbylamines. Comme caractères spéciaux, nous dirons qu'elle est liquide, mobile, bleue par réflexion, verdâtre par transmission, qu'elle est partiellement volatile et partiellement décomposable par la chaleur.

— 2° *Triple diphényl-carbylurée.* — La sulfocarbanilide $(CS)'' \left\{ \begin{matrix} [AH\,(C_6\,H_5)']' \\ [AH\,(C_6\,H_5)']' \end{matrix} \right.$ peut être désulfurée par Cu. MM. Merz et Weith (*B.,* déc. 68, p. 484) ont pensé qu'ils amèneraient des soudures moléculaires en libérant, par cette désulfuration, deux des atomicités du C du sulfocarbonyle. Ils pensaient voir la molécule se doubler, mais elle s'est triplée : ils ont eu la *tri-carb-hexaniline* ([2])

$$\begin{matrix} C \left\{ \begin{matrix} AH\,(C_6\,H_5) \\ AH\,(C_6\,H_5) \end{matrix} \right. \\ | \\ C \left\{ \begin{matrix} AH\,(C_6\,H_5) \\ AH\,(C_6\,H_5) \end{matrix} \right. \\ | \\ C \left\{ \begin{matrix} AH\,(C_6\,H_5) \\ AH\,(C_6\,H_5) \end{matrix} \right. \end{matrix} = C_3\,[AH\,(C_6\,H_5)]_6,$$

qu'ils ont séparée du S Cu par Cl H qui ne dissout pas ce dernier. Cette base est diacide : elle est cristallisée, ainsi que son dichlorure, son chloroplatinate (qui est jaune-orange), son diacétate, son sulfate et son nitrate.

([1]) *Mon. sc.,* 68, p. 132 (art. de M. Naquet).

([2]) Ou *triple diphényl-carbylurée* (Nob.) $3 \left(A_2 \left\{ \begin{matrix} C'' \\ (C_6\,H_5)'_2 \\ H_2 \end{matrix} \right. \right).$

CHAPITRE VIII.

CONDENSATION C_7.

ART. 1er. — Famille œnanthylique.

Nous n'avons à parler ici que de deux corps, qui, l'un réellement et l'autre par sa formule un peu étudiée, sont des composés incomplets de second ordre.

— 1° *Œnanthylylène.* — M. Rubien (*B.*, juin 68, p. 480) appelle improprement ce corps *œnanthylidène*: il faut réserver la terminaison *idène* pour les radicaux d'aldéhydes isomères des radicaux de glycols.

Le $C_7 H_{12}$ de M. Rubien a une odeur alliacée. L'auteur a étudié quelques dérivés brômadditionnés ou brômosubstitués, notamment $C_7 H_{12} Br_2$ et $C_7 H_{10} Br_4 = C_7 \overline{H_{10} Br_2} Br_2$.

2° *Acide pyrotritarique.* — MM. Wislicenus et Stadnicki (*B.*, déc. 68, p. 487) ont trouvé un acide nouveau dans les produits de la distillation sèche de l'acide tartrique, surtout quand cette distillation est effectuée assez (et pourtant pas trop) rapidement. Cet *acide*, qui avait bien pu passer inaperçu, puisqu'il ne représente au plus qu'un $\frac{1}{2}$ millième de l'acide distillé, a été appelé *pyrotritarique*, par une interversion de deux des syllabes du nom de l'un de ses congénères, l'*acide pyrotartrique.* Sa formule est $C_7 H_8 O_3$, et il est monobasique. Les auteurs n'ont pu l'acétyler, et, par PCl_5, il donne un chlorure qui, par l'eau, régénère l'acide pyrotritarique lui-même; il est donc monatomique. L'O étranger au carboxyle est donc satellite d'un C birivé, comme il y a un tel O dans les acétones. En d'autres termes, l'acide pyrotritarique est un *acide acétonique* comme l'acide pyruvique $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$; mais il est incomplet $\begin{matrix} C_5 H_7 \\ | \\ CO \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$

$$\begin{array}{l} C_{5-x}H_{7-y} \\ \mid \\ CO \\ \mid \\ C_xH_y \\ \mid \\ CO.OH \end{array}$$

ou (formule ci-dessus), au moins par sa formule, car, ne fixant pas d'H par $Hg\,Na_2$, il réagit par là comme un composé complet. Il n'est pas, du reste, formé aux dépens de ses congénères les acides pyrotartrique ou pyruvique, car ceux-ci ne le fournissent ni par distillation séparée, ni par distillation collective.

Art. 2. — Famille benzoïque.

Voici l'ordre dans lequel nous exposerons les nombreux travaux publiés en 1868 sur cette importante famille :

§ I. — Hydruration du toluène par l'iodhydrate de phosphammoniaque.
§ II. — Dérivés chlorés du toluène.
§ III. — Dérivé dioxygéné (toluquinone) et son hydrure.
§ IV. — Les quatre dérivés amidés et la méthylaniline.
§ V. — Carbure diatomique de la famille dérivé du benzoylal.
§ VI. — Amides à benzoyle.
§ VII. — Acides benzoglycolique et hydrobenzoïque.
§ VIII. — Les acides chlorobenzoïque, chlorodracylique et chlorosalylique.
§ IX. — Les deux acides bromonitrobenzoïques et l'acide bromonitrodracylique.
§ X. — Les quatre acides de formule chloroïdamidobenzoïque.
§ XI. — Acides amidobenzoïque, oxybenzoïque, amidodracylique et anthranilique.
§ XII. — Action du cyanogène sur l'acide oxybenzamique et sur l'acide anthranilique.
§ XIII. — Alcool et aldéhyde benzoïques substitués, obtenus avec les éthers correspondants substitués.
§ XIV. — Éther chrysammique.
§ XV. — Acide thiobenzoïque.
§ XVI. — Autres composés sulfurés de la famille benzoïque.

§ I. — *Hydruration du toluène par IH PH_3.* — Cette hydruration (voir p. 26) change (M. Baeyer, *B.*, nov. 68, p. 420) le toluol en $C_7 H_{10} = C_7 H_8 (H_2)$, carbure de la Série intermédiaire $C_n H_{2n-4}$.

§ II. — *Dérivés chlorés du toluène.* — Le toluène a été rattaché à son chef de file la benzine dont il n'est qu'un dérivé méthylé : $C_7 H_8 = \overline{C_6 H_5 (CH_3)'}$.

— La théorie indique alors deux dérivés monochlérés isomères, selon que Cl s'est fixé sur le méthyle ou sur le noyau de benzine. On les connaît; ce sont :

1° *Le chlorure de benzyle* de M. Cannizzaro (*B.*, VII, 251), $C_6 \overline{H_5 (CH_2 Cl)'}$, obtenu par Cl sur toluène *à chaud*, et qui, par l'acide chrômique, se transforme en acide benzoïque;

2° Le toluène chloré ou *chloroluol proprement dit, hydrure de chlorobenzyle,* $C_6 \overline{H_4 Cl (CH_3)'}$, obtenu par Cl sur toluol *à froid,* ou mieux, par Cl sur toluol additionné d'iode [1], et qui, par $Cr O_3$, se transforme en acide chlorodracylique.

— La théorie indique trois dérivés dichlorés (isomères) du toluène, selon que les deux Cl se fixent dans la chaîne latérale, ou les deux dans la chaîne centrale, ou bien l'un dans la chaîne latérale et l'autre dans la chaîne centrale. Ces trois isomères sont connus. Les voici :

1° *Dichlorure de benzyle,* $C_6 \overline{H_5 (CHCl_2)'}$, par Cl sur chlorure de benzyle bouillant ou par $P Cl_5$ sur essence d'amandes amères : il donne l'acide benzoïque par oxydation [2];

[1] MM. Beilstein et Geitner, *B.*, VII, 252.
[2] M. Neuhof, *B.*, VIII, 92.

2° *Dichlorotoluol ou Hydrure de dichlorobenzyle,* $\overline{C_6 H_3 Cl_2 (CH_3)}'$, par Cl sur toluol (ou chlorotoluol) froid additionné d'iode;

3° *Chlorure de chlorobenzyle,* $\overline{C_6 H_4 Cl (C H_2 Cl)}'$, obtenu soit par Cl à chaud sur chlorotoluol, soit par Cl à froid sur chlorure de benzyle additionné d'iode; son oxydation fournit l'acide chlorodracylique.

De sorte qu'il devient évident, ainsi que l'a annoncé M. Beilstein, qu'à chaud on fixe Cl dans le méthyle (chaînon flottant), tandis qu'à froid, et surtout en présence de l'iode, on fixe Cl dans le phényle ou noyau benzénique (chaîne fermée principale). On sépare les uns des autres, par des distillations fractionnées, les différents produits chlorés congénères.

— La théorie indique quatre dérivés trichlorés isomères, — selon que les 3 Cl se fixent tous dans le méthyle, tous hors du méthyle, ou deux dehors et un dedans, ou un dehors et deux dedans. Ils sont tous les quatre connus. Ce sont :

1° Le *trichlorure de benzyle, benzotrichloride* de MM. Schischkoff et Roesing, $\overline{C_6 H_5 (C Cl_3)}$, qui se forme par l'action de $P Cl_5$ sur chlorure de benzoyle, et qui s'obtient aussi [1] par l'action de la quantité théorique de Cl sur le toluène (bouillant) placé dans un ballon taré qu'on pèse de temps en temps. A 150°, l'eau le décompose en acides Cl H et benzoïque (ce qui fait de ce chlorure le correspondant du chloroforme dans la condensation C_1) : $C_7 H_5 Cl_3 + 2 H_2 O = 3 Cl H + C_7 H_6 O_2$. L'acide $Cr O_3$ le transforme facilement en acide benzoïque mêlé à un peu d'acide chlorobenzoïque.

2° L'*hydrure de trichlorobenzyle* ou *trichlorotoluol proprement dit,* $\overline{C_6 H_2 Cl_3 (CH_3)}$, obtenu (M. Limpricht) par Cl sur toluène froid en présence de l'iode, et qui, par $Cr O_3$, fournit [2] l'acide trichlorodracylique $C_7 \overline{H_3 Cl_3} O_2$.

3° Le *chlorure de dichloro-benzyle* $\overline{C_6 H_3 Cl_2 (CH_2 Cl)}$, préparé par MM. Beilstein et Kuhlberg (*B.*, janv. 68, p. 62) par l'action

[1] MM. Beilstein et Kuhlberg, *B.*, juill. 68, p. 46.
[2] M. Janasch, *B.*, mars 68, p. 229.

de Cl sur l'hydrure de dichlorobenzyle bouillant, et qui, chauffé avec l'acétate de potasse, donne facilement (*B.*, juillet 68. p. 46) l'acétate de l'alcool paradichlorobenzylique :

$$\left.\begin{matrix}C_7\,\overline{H_5\,Cl_2}\\ Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\ C_2\,H_3\,O\end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix}K\\ Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_7\,\overline{H_5\,Cl_2}\\ C_2\,H_3\,O\end{matrix}\right\} O.$$

Il n'y a qu'à saponifier cet éther pour avoir son alcool, l'*alcool paradichlorobenzylique* p $\left.\begin{matrix}C_7\,\overline{H_5\,Cl_2}\\ H\end{matrix}\right\} O$ (¹) : cette saponification est parfaitement effectuée par l'ammoniaque.

4° Le *dichlorure de chlorobenzyle* $C_6\,\overline{H_4\,Cl\,(CH\,Cl_2)}$, préparé par MM. Beilstein et Kuhlberg (*B.*, janv. 68, p. 62) en saturant de Cl le toluène monochloré (ou chlorotoluol) bouillant. Celui-ci, chauffé à 170° avec de l'eau, se décompose en Cl H et *aldéhyde parachlorobenzoïque :*

$$C_7\,H_5\,Cl, Cl_2 + H_2\,O = 2\,Cl\,H + C_7\,H_5\,Cl\,O.$$

L'acide $Cr\,O_3$ le transforme (*B.*, juillet 68, p. 46) en *acide parachlorobenzoïque* p $C_7\,\overline{H_5\,Cl}\,O_2$ (¹), ou, mieux, $C_6\,\overline{H_4\,Cl\,(CO.OH)'}$.

— M. Piepre, par excès de chlore sur toluène, a obtenu (*B.*, mars 68, p. 229), par substitution partielle et par addition, $C_7\,H_6\,Cl_8$: M. Deville avait déjà fait connaître ce composé ou un isomère de ce composé. Mais ce que M. Piepre nous a appris, c'est que ce $C_7\,H_6\,Cl_8$ (hexachlorure de toluène dichloré), par potasse alcoolique, fournit (à l'état de sel, bien entendu) un *acide* qui paraît être le *dichlorosalicylique* $C_7\,\overline{H_4\,Cl_2}\,O_3$, et, de plus, un isomère du toluène quadrichloré $C_7\,\overline{H_4\,Cl_4}$.

— La théorie indique aussi quatre dérivés tétrachlorés, quatre dérivés pentachlorés du toluène, selon que le méthyle est tri, di, mono ou nullement chloré, les atomes de Cl complémentaires (devant faire quatre ou cinq) se fixant hors de ce radical. Tous ces dérivés ont été préparés par MM. Beilstein et Kuhlberg (*B.*, nov. 68, p. 418). Ce sont :

(¹) La lettre *p*, mise devant une formule, indique qu'il s'agit de l'isomère appelé *para*.

(*a*) *Toluènes tétrachlorés isomériques :*

1° *Trichlorure de chlorobenzyle* $C_6 \overline{H_4 Cl (C Cl_3)'}$, qui s'obtient par Cl sur trichlorure de benzyle froid, et que l'eau décompose, par chaleur en tubes scellés, en donnant l'acide parachlorobenzoïque;

2° *Dichlorure de dichlorobenzyle* $C_6 \overline{H_3 Cl_2 (CH Cl_2)'}$, s'obtenant par Cl sur l'hydrure de dichlorobenzyle bouillant, et donnant : par eau seule, aldéhyde paradichlorobenzoïque; par eau chrômique, acide paradichlorobenzoïque;

3° *Chlorure de trichlorobenzyle* $C_6 \overline{H_2 Cl_3 (CH_2 Cl)'}$, venant de Cl sur hydrure de trichlorobenzyle bouillant, et contenant un Cl qui fait facilement la double décomposition, car, avec l'acétate de potasse, ce chlorure donne l'acétate de trichlorobenzyle;

4° *Hydrure de tétrachlorobenzyle, tétrachlorotoluol proprement dit,* $C_6 H Cl_4 (CH_3)$, obtenu (M. Limpricht) par action prolongée de Cl sur toluol froid en présence de l'iode; — très stable.

(*b*) *Toluènes pentachlorés isomériques :*

1° *Trichlorure de dichlorobenzyle,* $C_6 \overline{H_3 Cl_2 (C Cl_3)'}$; action de Cl sur dichlorotoluol bouillant; — échange facilement 3 Cl; par 2 H_2O, donne l'acide dichloroparabenzoïque $C_6H_3Cl_2(CO.OH)$.

2° *Dichlorure de trichlorobenzyle,* $C_6 \overline{H_2 Cl_3 (CH Cl_2)'}$; action de Cl sur trichlorotoluol bouillant.

3° *Chlorure de tétrachlorobenzyle,* $C_6 \overline{H Cl_4 (CH_2 Cl)'}$; action de Cl sur tétrachlorotoluol bouillant; — échange facilement 1 Cl, par exemple avec l'acétate de potasse.

4° *Pentachlorotoluol,* $C_6 Cl_5 (CH_3)$: s'obtient comme tétrachlorotoluol, en chauffant vers la fin, et se sépare de lui par CS_2 qui ne dissout que difficilement le produit pentachloré. Très stable : $AO_3 H$ concentré bouillant ne l'attaque pas.

§ III. — *Toluquinone et son hydrure.* — MM. Graëbe et Borgmann (*B.,* nov. 68, p. 424) ont préparé des dérivés de la *toluquinone* (ou quinone toluique), $C_7 H_6 O_2$, homologue immé-

diatement supérieur de la quinone. Celle-ci étant $(C_6 H_4) \langle {O \atop O}$,

la toluquinone doit être $({\overset{CH_3}{C_6}} H_4) \langle {O \atop O}$: il ne paraît pas qu'elle ait été préparée elle-même.

En traitant le crésylol par Cl H + Cl O_3 K, MM. Graëbe et Borgmann ont eu la *dichloro* et la *trichlorotoluquinones*. Il est remarquable de voir qu'en semblable circonstance le phénol donne d'emblée la quinone perchlorée : cela s'explique par la similitude des 4 H du phénylène et la plus grande facilité d'attaque des H du chaînon-méthyle.

Les agents réducteurs fixent 2 H sur la trichlorotoluquinone, donnant ainsi la *trichlorhydrotoluquinone*, $C_7 H_5 Cl_3 O_2$, qui correspond au chlorhydranile.

La trichlorotoluquinone, traitée par la potasse (réactif qui fait échanger 1 ou des Cl avec autant d'oxhydryles), donne un acide ressemblant au chloranilique.

Ainsi, l'homologie est manifeste, sauf les détails de chloruration qui tiennent à la constitution différente des hydrocarbures fondamentaux benzine et toluène.

§ IV. — *Amidotoluols et Méthylaniline.* — On conçoit facilement l'existence de quatre *amidotoluols* produits par amidation dans le chaînon *(benzylamine)*, amidation à un des C voisins de celui qui sert d'attache au chaînon, amidation à un des C de deuxième rang à partir du chaînon, amidation au C de troisième rang ou opposé à celui qui sert d'attache au chaînon. Ces trois derniers sont des *toluidines*. Avec ces quatre amidotoluols sera isomérique la *méthylaniline* ou aniline méthylée au chaînon *amidogène*.

On connaît la benzylamine et l'une des toluidines, qui est la *toluidine proprement dite*. M. Mendius (*B.*, 1862, p. 259) a décrit un isomère de cette dernière. M. Rosenstiehl (*B.*, sept. et oct. 68, p. 192), sous le nom de *pseudotoluidine*, décrit aujourd'hui un nouvel isomère.

— (*a*) On sait que M. Hofmann a démontré que, si l'aniline produit des sels de ***rosaniline,*** c'est parce qu'elle contient de la toluidine, — vu que ***la rosaniline est de la monanil-ditoluid-ine ayant perdu 6 H.***

Depuis lors, au lieu de préparer industriellement l'aniline seule, on a préparé l'aniline et la toluidine, afin de les mélanger dans la proportion d'une molécule de la première et de deux de la seconde, et d'avoir par là un rendement plus considérable en matières colorantes.

M. Coupier marche en tête de cette industrie. Il retire du goudron de houille benzine et toluène, les séparant par distillation fractionnée. Sa benzine est pure aux 0,95 et ces 0,95 sont homogènes. Mais, dans son toluène, il y a deux corps isomères : 1° un toluène dont le nitrotoluol est solide et fournit une ***toluidine*** entièrement cristallisable; 2° un toluène dont le nitrotoluol est liquide et fournit de la ***pseudotoluidine,*** liquide également.

C'est M. Rosenstiehl qui a découvert et nommé cette dernière base ; et aujourd'hui, aidé d'un de ses élèves (M. Coovels) et de son préparateur (M. Gladisz), il vient en présenter une étude spéciale.

— (*b*) ***Préparation de la pseudotoluidine*** $C_7 H_9 A$: La toluidine commerciale de M. Coupier, qui est liquide, contient environ, et en sus de quelques traces d'aniline, $^1/_3$ de pseudotoluidine pour $^2/_3$ de toluidine. Au-dessous de 0°, elle se prend en lames si on y projette un cristal ou une goutte d'eau; on sépare le liquide interposé entre les lames, et on répète quatre ou cinq fois l'addition d'une goutte d'eau jusqu'à ce que cette addition ne fasse plus cristalliser. Le liquide incristallisable est de la pseudotoluidine, mais impure, car elle doit garder évidemment de la toluidine en dissolution. On sépare celle-ci en profitant de l'insolubilité absolue de son oxalate neutre dans l'éther pur, alors que l'oxalate de pseudotoluidine se dissout et cristallise dans ce menstrue. La soude libère alors la pseudotoluidine.

— (*c*) ***Préparation de la toluidine pure*** $C_7 H_9 A$: On ne prend

pas comme telle, quand on prépare le produit pour des études dans le laboratoire, celle qui, par goutte d'eau, s'est séparée, en lames, de la toluidine commerciale refroidie au-dessous de 0°, parce que les lamelles sont souillées du produit resté liquide. On prend l'oxalate de ce produit liquide, grandement lavé à l'éther : il ne contient plus de pseudotoluidine; mais il retient des traces d'aniline, parce qu'il y a 0,02 d'aniline dans la toluidine-Coupier, et que l'oxalate d'aniline est presque aussi insoluble dans l'éther que celui de toluidine. Mais, comme le chlorhydrate de toluidine est cinq à six fois moins soluble dans l'eau que celui d'aniline, on transforme les oxalates en chlorhydrates, et on recueille les trois premiers quarts des cristaux successifs que peut donner la dissolution de ces chlorhydrates. On n'a plus qu'à libérer l'alcaloïde de ces trois premiers quarts.

— (*d*) *Caractères qui distinguent la pseudotoluidine de la toluidine et de l'aniline :*

1° *La pseudotoluidine ressemble plus à l'aniline qu'à la toluidine.* Voici des *caractères qui distinguent cette dernière base des deux autres :*

Si, à la base dissoute dans sulfate bihydrique SO_8H_4, on ajoute O électrolytique, Cl, eau régale, hypochlorite, chlorate, PbO_2, MnO_2, permanganate ou bichrômate, — on a une coloration bleue avec la pseudotoluidine, comme on l'aurait avec l'aniline, — on n'a qu'une coloration jaunâtre ou rien avec la toluidine.

Si, à la base dissoute dans sulfate bihydrique, on ajoute, en agitant, une goutte d'acide nitrique, — on n'a aucune coloration avec l'aniline ou la pseudotoluidine, — on a un bleu foncé, passant bientôt au violet, puis au brun, avec la toluidine pure. Un nouveau fait rapproche encore ici la pseudotoluidine de l'aniline : c'est que, si la toluidine est souillée d'un peu de l'une et de l'autre de ces bases, indifféremment, la coloration, au lieu d'être bleu foncé, est rouge de sang.

Si on traite une solution saline de l'alcaloïde par un excès de

bichrômate, — on a un précipité noir-verdâtre avec l'aniline ou la pseudotoluidine, — un précipité brun avec la toluidine.

Si on soumet au *traitement pour noir* (chlórate d'ammoniaque contenant un peu de cuivre), — on réussit, sauf les nuances, à obtenir une telle couleur avec aniline et pseudotoluidine, — on n'a que des teintes fauves avec toluidine.

2° Voici maintenant des *caractères qui distinguent la pseudotoluidine de l'aniline :*

Si, à la solution éthérée de l'alcaloïde, on ajoute un volume égal d'eau, puis (goutte à goutte et en agitant) une solution de chlorure de chaux, — on a couleur bleue avec aniline seule ou avec aniline mêlée de toluidine, couleur verdâtre avec aniline mêlée de pseudotoluidine, — on a, en outre de cette altération de couleur, avec pseudotoluidine, une base qui est incolore, mais dont les sels sont d'un beau rouge violacé comparable à celui des permanganates, de sorte qu'on obtient cette couleur-là si on traite la couche éthérée, qui tient cette base en dissolution, par un acide étendu.

Si, au chrômate insoluble noir-verdâtre fourni par excès de bichrômate sur un sel de l'alcaloïde, on ajoute soude pour libérer et éther pour dissoudre l'alcaloïde nouveau existant dans ce chrômate insoluble, — l'éther se colore en jaune, orange, brun, si alinine, — en beau violet dont les sels sont bleus et insolubles dans l'eau, si pseudotoluidine.

Si on imprime sur calicot les *noirs* des deux alcaloïdes, — on a, si aniline, vert franc virant au bleu-indigo par dégorgeage en solution bouillante de $CO_3 Na_2$, — et, si pseudotoluidine, vert-bleu virant au noir-violet par le même dégorgeage.

— (*e*) Du reste, *la pseudotoluidine peut remplacer l'aniline et la toluidine pour la production de la fuchsine* ou chlorhydrate de rosaniline : seulement, *quand, dans le mélange un aniline et deux toluidines, elle remplace l'aniline, elle produit un moindre rendement, — elle en produit un plus fort, au contraire, lorsqu'elle remplace la toluidine. C'est de la vraie fuchsine qui se produit dans le premier cas,* bien qu'on n'emploie pas l'aniline;

mais l'auteur a constaté alors la formation d'une certaine quantité de cette aniline.

§ V. — *Carbure allylique de la famille dérivé du benzoylal.* — M. Greville Villiams (*Revue Nicklès,* 68, p. 33) obtient le *stilbène* ou *ditoluylène* en attaquant l'essence d'amandes amères par le sodium : $2\,C_7\,H_6\,O + 2\,Na_2 = 2\,Na_2\,O + C_{14}\,H_{12}$.

§ VI. — *Amides à benzoyle.* — M. Limpricht (*Revue Nicklès,* 68, p. 79), par l'action de l'ammoniaque alcoolique sur le chlorure de benzoyle, a préparé les amides de ce benzoyle, savoir : *monobenzoylamide* $\overline{AH_2\,(C_7\,H_5\,O)'}$, *dibenzoylamide* $\overline{AH\,(C_7\,H_5\,O)'_2}$, *tribenzoylamide* $A\,(C_7\,H_5\,O)'_3$. Cette dernière est soluble dans l'eau froide, la deuxième dans l'eau chaude, la première est insoluble : d'où leur séparation.

§ VII. — *Acides benzoglycolique et hydrobenzoïque.* — M. Otto (*B.,* avril 68, p. 328) a étudié l'action de $Hg\,Na_2$ humide sur l'*acide benzoglycolique* $\left.\begin{matrix}(C_7\,H_5\,O)' \\ (C_2\,H_2\,O)'' \\ H\end{matrix}\right\}O_2$, et a signalé parmi les produits de cette action : 1° un acide térébenthiné jaune, qu'il ne nomme pas, et dont la condensation indique une dimérie, car il est $C_{18}\,H_{24}\,O_7$ (avec 2H basiques) ; 2° l'acide *hydrobenzoïque* ou *benzoléique,* $C_7\,H_{10}\,O_2$, corps que l'on sait résulter de l'action de $Hg\,Na_2$ sur l'acide benzoïque.

§ VIII. — *Les acides chlorobenzoïque, chlorodracylique et chlorosalylique.* — L'existence de ces trois isomères n'a rien que de très naturel, car Cl peut être satellite du premier, du deuxième ou du troisième C à partir de celui auquel s'attache le chaînon.

M. Glutz (*B.,* mai 68, p. 382) a donné le moyen d'avoir grand rendement du procédé d'obtention (connu) de l'*acide chlorosalylique* et qui consiste à traiter l'huile de Gaultheria par $P\,Cl_5$:

$$\underbrace{C_6 \overline{H_4 (OH)'} (CO.OCH_3)'}_{\text{Salicylate de méthyle.}} + 2 PCl_5 = 2 POCl_3 + CH_3 Cl + H Cl + \underbrace{C_6 \overline{H_4 Cl} (CO.Cl)}_{\text{Chlorure de chlorosalyle.}};$$

Après quoi, ce *chlorure de chlorosalyle* [1] est décomposé par l'eau :

$$\underbrace{C_6 \overline{H_4 Cl} (CO.Cl)}_{\text{Chlorure de chlorosalyle.}} + \underbrace{H.OH}_{\text{Eau.}} = \underbrace{C_6 \overline{H_4 Cl} (CO.OH)}_{\text{Acide chlorosalylique.}} + H Cl.$$

M. Glutz a donné quelques nouveaux détails sur l'acide chlorosalylique et a préparé son éther éthylique. MM. Hübner et Biedermann (*B.*, juillet 68, p. 51) ont préparé son dérivé amidé, sans doute en le nitrant et le réduisant ensuite : l'*acide chloramidosalylique* $C_6 \overline{H_3 Cl (AH_2)} (CO.OH)$ se rapproche beaucoup de son isomère l'acide chloramidodracylique, mais est beaucoup plus soluble que lui.

§ IX. — *Les deux acides brômonitro-benzoïques et l'acide brômonitrodracylique.* — On sait que deux *acides brômonitro-benzoïques* prennent naissance dans l'action de $AO_3 H$ fumant sur l'acide brômobenzoïque. On les sépare par différence de solubilité dans l'eau. MM. Hübner, Ohly et Philipp (*B.*, juin 68, p. 486) ont étudié les sels et les éthers de ces deux isomères. Ils ont constaté, en outre, que, s'ils sont préparables par nitration de l'*acide brômobenzoïque*, ils ne le sont pas par brômation des *acides nitrobenzoïques* : la chose est, au moins, certaine pour l'un d'eux.

MM. Hübner, Ohly et Philipp ont montré que l'*acide brômonitrodracylique* (ou *brômonitroparabenzoïque*) est un troisième acide de même formule, qu'il est différent des acides α et β brômonitrobenzoïques, et que, lui, il peut être obtenu par les mêmes générateurs, quel que soit l'ordre des opérations. Ainsi, il n'y a que des différences insignifiantes (explicables par les plus légères impuretés) à signaler entre l'acide brômo-

[1] Qui est congénère de *trichlorure de chlorosalyle* $C_7 \overline{H_4 Cl} O, Cl_2$.

nitrodracylique préparé en traitant le brômotoluol $C_6 H_4 Br (CH_3)$ par l'acide chromique, puis l'*acide brômodracylique* ainsi obtenu par $AO_3 H$ fumant, — et l'acide brômonitrodracylique préparé en nitrant d'abord le brômotoluol pour ne l'oxyder qu'après.

§ X. — *Les quatre acides de formule chloroïdamidobenzoïque.* — MM. Hübner et Mecker (*B.*, avril 68, p. 328) ont préparé, par Sn + Cl H, par action prolongée de Zn et de $SO_4 H_2$ faible, les dérivés hydrogénés des deux acides brômonitrobenzoïques : par réaction modérée, ils ont eu *deux acides brômamidobenzoïques* correspondants, l'*acide α* et l'*acide* β, débrômables par une réaction plus énergique.

MM. Hübner et Biedermann, traitant de même par Sn + Cl H l'*acide chloronitrodracylique,* l'ont transformé (*B.*, juillet 68, p. 50) en *acide chloronidodracylique,* qu'ils ont étudié libre et à l'état de combinaison.

Les mêmes savants ont préparé l'acide *chloramidosalylique;* il est plus soluble que l'acide chloramidodracylique.

Ces divers travaux semblent démontrer l'existence de quatre dérivés monochloroïdés et monamidés de l'acide benzoïque.

§ XI. — *Les quatre acides de formule amidobenzoïque.* — Nous venons de voir que les acides α et β brômamidobenzoïques sont débrômables par hydrogénation profonde; pour réaliser celle-ci, $HgNa_2$ humide vaut souvent mieux que Sn + Cl H ou que Zn + $SO_4 H_2$ étendu. Cette hydrogénation amidante et débrômante donne, avec les deux acides brômonitrobenzoïques, un seul et même *acide amidobenzoïque.* — Mais cet acide amidobenzoïque-là est différent de l'*acide* amidobenzoïque ordinaire ou *oxybenzamique* (obtenu par $H_2 S$ sur nitrobenzoate d'ammoniaque ou par $Am_2 S$ sur acide nitrobenzoïque). — Il est également différent de l'*acide amidodracylique* préparé par MM. Beilstein et Wilbrand.

Ces trois isomères s'expliquent par la position différente de AH_2 dans le noyau phénylique de l'acide benzoïque.

L'*acide anthranilique* est un quatrième corps de même formule brute; mais son nom, synonyme de *carbanilique*, rappelle qu'il est l'acide anilidé de l'acide carbonique; le mot *carbanilique*, qui rappellerait encore mieux cette constitution, est délaissé depuis qu'il a été employé par M. Chancel pour désigner un des trois isomères ci-dessus, qu'il avait préparé d'une façon particulière et sur la nature duquel ce savant avait fait erreur. L'*acide anthranilique* est donc de l'*acide phényl-carbamique* A $\left\{ \begin{matrix} (CO.O\,C_6H_5)' \\ H_2 \end{matrix} \right.$ ou

$$\begin{matrix} & & H & & & & & & \\ & & C & & & & & & \\ HC & \nearrow & & \searrow & C & - O - & C & - & AH_2 \\ | & & & & \| & & \| & & \\ HC & & & & CH & & O & & \\ & \searrow & C & \nearrow & & & & & \\ & & H & & & & & & \end{matrix} .$$

D'intéressantes métaméries ont été constatées cette année sur les acides précédents :

En déchlorant par $Hg\,Na_2$ l'acide chloramidodracylique, et purifiant ensuite l'acide déchloré par décomposition de son sel de cuivre (insoluble) à l'aide de SH_2, MM. Hübner et Biedermann (*B.*, juillet 68, p. 51) ont obtenu l'*acide oxybenzamique;*

En débrômant de même l'*acide α brômamidobenzoïque*, MM. Hübner et Petermann (*B.*, sept. et oct. 68, p. 278) ont obtenu l'*acide anthranilique;* — et, comme l'acide α brômonitrobenzoïque, générateur de l'acide α brômamidobenzoïque, résulte (ainsi que l'acide β brômonitrobenzoïque) de la nitration de l'acide brômobenzoïque, on a là un *moyen de passer de l'acide benzoïque à l'acide anthranilique.*

§ XII. — *Action du cyanogène sur l'acide oxybenzamique et sur l'acide anthranilique.* — M. Griess a étudié, d'abord avec M. Leibius (*Répertoire de chimie pure*, II, 182), puis seul (*B.*, janv. 68, p. 59) les produits de l'action d'un courant de Cy sur une teinture d'acide amidobenzoïque ordinaire ou oxybenzamique.

Le premier de ces produits (précipité cristallin jaune immédiat) correspond au chlorhydrate d'acide benzamique, 2 Cy remplaçant H Cl; il est, en effet, $C_7\overline{H_5(AH_2)'}O_2$, Cy Cy.

Mais, après quelques semaines, il se dépose des eaux-mères de celui-ci deux autres combinaisons séparables par l'eau bouillante :

L'une peut être envisagée comme une double molécule d'acide oxybenzamique dans laquelle un d'H est remplacé par un de cyanogène, — ci $C_{14}H_9\overline{(AC)(AH_2)_2}O_4$; elle se combine aux bases (un de métal en remplacement de un d'H) et aux acides, forme même un chloroplatinate, comme l'acide oxybenzamique, et offre cela d'intéressant qu'elle montre l'isodynamie du cyanogène et de l'amidogène;

L'autre aurait une formule dont M. Griess n'est pas encore très sûr.

— L'acide anthranilique, isomère de l'acide oxybenzamique, fournit, dans les mêmes circonstances, par fixation du Cy, quatre composés dont pas un n'est identique avec un des trois que nous venons de mentionner.

§ XIII. — *Alcool et Aldéhyde benzoïques substitués, obtenus avec les éthers correspondants substitués.* (MM. Beilstein et Kuhlberg, *B.*, juin 68, p. 490.) — Cette méthode indirecte d'obtention des alcools et des aldéhydes chloroïdo- ou nitro-substitués, est évidemment susceptible de généralisation, mais n'est encore signalée par ses auteurs que dans la famille benzoïque.

1° *Alcools.* — L'acétate paranitrobenzylique $\left.\begin{matrix}(C_2H_3O)'\\ \overline{C_7H_6(AO_2)}\end{matrix}\right\}O$, obtenu en nitrant l'éther acétique du benzylol, étant saponifié par l'ammoniaque aqueuse en tubes scellés et par chaleur modérée, donne l'*alcool paranitrobenzoïque* (ou *nitrodracylique*) $\left.\begin{matrix}H\\ \overline{C_7H_6(AO_2)}\end{matrix}\right\}O$, alcool fournissant tout naturellement par oxydation l'acide paranitrobenzoïque. — L'acétate parachloroben-

zylique, dans la même circonstance, fournit l'*alcool parachlorobenzoïque* (ou *chlorodracylique*).

L'acétate dichlorobenzylique $\left.\frac{C_2H_3O}{C_7H_5Cl_2}\right\}O$, qu'on obtient par ébullition de chlorure de dichlorobenzyle $\left.\frac{Cl}{C_7H_5Cl_2}\right\}$ avec teinture d'acétate de potasse $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O$, fournit l'*alcool dichlorobenzylique* $\left.\frac{H}{C_7H_5Cl_2}\right\}O$ si on le saponifie de même en vase clos par l'ammoniaque.

2° *Aldéhydes.* — En faisant bouillir, dans l'appareil à reflux de Liebig traversé par un courant de CO_2, le chlorure de benzyle chloré $\left.\frac{Cl}{C_7H_6Cl}\right\}$ avec une solution d'azotate de plomb (méthode de MM. Grimaux et Lauth, évitant la formation d'eau régale, qui suroxyderait), MM. Beilstein et Kuhlberg ont préparé l'*aldéhyde parachlorobenzoïque* $\left.\begin{matrix}H\\(C_7H_4ClO)'\end{matrix}\right\}$, soluble dans bisulfites alcalins, et donnant, à l'air seul, de l'acide parachlorobenzoïque (ou chlorodracylique).

Le chlorure de benzyle nitré $\left.\begin{matrix}\overline{C_7H_6(AO_2)'}\\Cl\end{matrix}\right\}$, traité de même, donne une aldéhyde évidemment isomérique avec l'hydrure de nitrobenzoyle $\left.\begin{matrix}C_7H_4(AO_2)'O\\H\end{matrix}\right\}$: c'est l'*aldéhyde paranitrobenzoïque* (ou *nitrodracylique*).

§ XIV. — *Éther chrysammique.* — Par double décomposition, opérée à l'abri de l'eau qui saponifierait, entre chrysammate d'Ag et iodure d'éthyle, M. Stenhouse (*B.*, juin 68, p. 503) a préparé le *chrysammate d'éthyle* $\left.\begin{matrix}C_7A_2HO_5\\(C_2H_5)'\end{matrix}\right\}O$, qu'il a purifié par cristallisation dans benzine.

§ XV. — *Acide thiobenzoïque.* — Le corps qui figure dans les

ouvrages ([1]) sous le nom d'*acide thiobenzoïque* n'est, selon MM. Engelhardt, Latschinoff et Malyscheff (*B.*, déc. 68, p. 470) que du bisulfure de benzoyle provenant d'une oxydation du véritable acide thiobenzoïque :

$$\underbrace{3\left[\left.\begin{matrix}(C_7H_5O)'\\ H\end{matrix}\right\}S\right]}_{\text{Acide thiobenzoïque.}} + 2O = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_7H_5O)'\\ (C_7H_5O)'\end{matrix}\right\}S_2}_{\text{Bisulfure de benzoyle.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_7H_5O)'\\ H\end{matrix}\right\}O}_{\text{Acide benzoïque.}} + H_2O + S.$$

L'acide thiobenzoïque se prépare (à l'état de sel) :

1° Par l'action du chlorure de benzoyle sur le SK_2 dissous dans l'alcool :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C_7H_5O)'\\ Cl\end{matrix}\right\}}_{\text{Chlorure de benzoyle.}} + K_2S = KCl + \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_7H_5O)'\\ K\end{matrix}\right\}S}_{\text{Thiobenzoate.}} \quad \text{(procédé-Cloëz);}$$

2° Par l'action du chlorure de benzoyle sur le mercaptide de plomb (ce qui produit éther thiobenzoïque) et par l'action subséquente du sulf-hydrate de potasse sur le principal produit de la première action :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C_7H_5O)'\\ (C_2H_5)'\end{matrix}\right\}S}_{\text{Éther thiobenzoïque.}} + \left.\begin{matrix}H\\ K\end{matrix}\right\}S = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_7H_5O)'\\ K\end{matrix}\right\}S}_{\text{Thiobenzoate.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}H\\ (C_2H_5)'\end{matrix}\right\}S}_{\text{Mercaptan.}} \quad \text{(procédé-Tüttscheff);}$$

3° Par sulf-hydrate de potasse sur anhydride benzoïque :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C_7H_5O)'\\ (C_7H_5O)'\end{matrix}\right\}O}_{\text{Anhydride benzoïque.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}H\\ K\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}S}_{= 2\,HKS.} = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_7H_5O)'\\ K\end{matrix}\right\}O}_{\text{Benzoate.}} + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}S + \underbrace{\left.\begin{matrix}K\\ (C_7H_5O)'\end{matrix}\right\}S}_{\text{Thiobenzoate.}};$$

4° Par sulf-hydrate de potasse sur benzoate de phényle :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C_7H_5O)'\\ (C_6H_5)'\end{matrix}\right\}O}_{\text{Benzoate de phényle.}} + \left.\begin{matrix}H\\ K\end{matrix}\right\}S = \underbrace{\left.\begin{matrix}H\\ (C_6H_5)'\end{matrix}\right\}O}_{\text{Phénol.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_7H_5O)'\\ K\end{matrix}\right\}S}_{\text{Thiobenzoate.}}.$$

([1]) Par exemple à la p. 635 du t. V de *PF*.

On traite par ClH pour libérer l'acide, et celui-ci, dissous dans éther ou dans CS_2, reste, si on évapore dans le vide, sous forme d'huile jaune qui cristallise à 0°. Si, au contraire, on évapore à l'air, l'altération plus haut représentée a lieu, et il se dépose des cristaux de bisulfure de benzoyle, qu'on avait pris d'abord pour l'acide et qui est la plus stable des combinaisons thiobenzoïques.

Les auteurs décrivent les thiobenzoates métalliques et alcooliques, ainsi que l'*anhydride thiobenzoïque* ou *sulfure de benzoyle* $(C_7\,H_5\,O)'_2\,S$ qu'ils ont obtenu par $(C_7\,H_5\,O)'\,Cl$ sur thiobenzoate de potasse. MM. Liébig et Woehler ont dit avoir obtenu ce dernier corps par l'action du chlorure de benzoyle sur le sulfure de plomb (*PF.*, V, 602). On peut l'obtenir ainsi en effet, mais à la condition d'empêcher la température de s'élever : sans cette précaution, la réaction, qui du reste est très vive, donne naissance à diverses autres combinaisons benzoïques ou thiobenzoïques.

§ XVI. — *Autres composés sulfurés de la famille benzoïque.* — M. Fleischer (*B.*, mars 68, p. 238) a trouvé que le sulfure et le bisulfure de dibenzoyle, le sulfure de benzylène ou sulfobenzol, et son polymère l'hydrure de sulfobenzoyle, soumis à la distillation, donnent, entre autres produits, le *sulfure de tolallyle* (ou *essence d'ail de la famille benzoïque,* Nob.) et le *thionessal.* Ce dernier est $C_{28}\,H_{20}\,S$, et non $C_{26}\,H_{18}\,S$ (formule de Laurent).

L'auteur a étudié, du thionessal, les dérivés brômés, oxydés, nitrés, par $P\,Cl_5$, par l'acide sulfurique fumant. L'attaque azotique du thionessal produit finalement de l'acide nitrodracylique.

§ XVII. — *Les deux phénols diatomiques* [1]. — M. Gorup-

[1] Nous disons 2, et non 3, parce que la saligénine $C_6\,\overline{H_4\,(OH)'}\,(CH_2.\,OH)'$ n'est pas un vrai phénol, puisqu'elle a un OH franchement alcoolique : la saligénine est un glycol-phénol (glycophénol).

Besanez (*Revue Nicklès,* 68, p. 105) a opéré la synthèse du *gayacol* en chauffant en vase clos de l'acide oxyphénique, de la potasse et du sulfo-méthylate de potasse : ce qui semble établir que le gayacol est le véritable homologue du pyrocatéchol.

— M. de Luynes a déjà prouvé que, pour la production de l'orcéine avec l'*orcine,* — et ainsi que l'indique du reste la relation

$$\underbrace{C_7H_8O_2, H_2O}_{\text{Orcine.}} + AH_3 + 2O = \underbrace{C_7H_9AO_3}_{\text{Orcéine.}} + 2H_2O,$$

— il faut le concours simultané de AH_3 et de l'air : AH_3 seul produit avec l'orcine une combinaison cristallisée incolore; l'air seul ne fait rien à froid, et, à chaud, il résinifie l'orcine.

Aujourd'hui (*C.-r.,* 27 juillet 68, p. 239), le même savant trouve : que l'O libre peut être remplacé par des corps oxydants (permanganate, bichrômates, BaO_2, AsO_5, AO), AH_3 par les amines; que la matière résineuse violette soluble dans AH_3 et appelée *orcéine* n'est pas le seul produit de la réaction, qu'il se forme en même temps un corps brun insoluble dans AH_3, formé de cristaux incolores souillés par la matière brune, soluble en bleu intense dans SO_4H_2 et en violet foncé dans la potasse. Ce corps, qui est aussi azoté, représente environ le quart du poids de l'orcéine.

M. de Luynes (*C.-r.,* 28 sept. 68, p. 656) a combiné l'orcine avec l'acide picrique molécule à molécule (cristaux rouges), avec la nicotine (liquide rose) (1), avec la rosaniline, avec l'oxyde d'éthylène (2), avec Cl Na.

§ XVIII. — *Les trois acides diatomiques monobasiques.* — Nous parlerons d'abord de l'acide oxybenzoïque, puis de l'acide paroxybenzoïque, ensuite des trois isomères considérés en général.

(1) On sait que M. de Luynes a déjà décrit des combinaisons d'orcine avec plusieurs autres alcaloïdes.

(2) Dont M. Wurtz a montré, en diverses circonstances, le caractère basique.

1° L'*acide oxybenzoïque* est l'acide-alcool dont l'acide amido-benzoïque ordinaire est l'acide amidé : aussi avons-nous appelé *oxybenzamique* cet acide amido-benzoïque ordinaire. En traitant donc ce dernier par l'acide azoteux, on aura l'acide oxybenzoïque (expérience de M. Gerland).

Un meilleur procédé de préparation, selon M. Barth [1], est celui qui consiste à transformer par l'acide sulfurique fumant l'acide benzoïque en *acide sulfono* ou *sulfobenzoïque,* dont on fait le sel de potasse; après quoi, par la potasse fondante, on change ce sel en oxybenzoate, qu'il n'y a plus qu'à décomposer par $SO_4 H_2$.

MM. Graëbe et Schultzen ont décrit (*B.,* mai 68, p. 373) l'éther de l'acide oxybenzoïque et le dérivé sodé de cet éther.

2° M. Koerner (*B.,* déc. 68, p. 469) a préparé un *acide* qui paraît être le *paroxybenzoïque,* à l'aide d'un iodotoluol provenant de l'action de IH sur le sulfate de diazotoluol :

$$\underbrace{SO_4 H_2 C_7 \overline{H_6 A_2}}_{\text{Sulfate de diazotoluol.}} + 7 IH = \underbrace{SO_4 (AH_4)'_2}_{\text{Sulfate d'AH}_3.} + \underbrace{C_7 \overline{H_7 I}}_{\text{Iodotoluol.}} + 6 I.$$

L'oxydation chrômique de cet iodotoluol le change en *acide pariodobenzoïque* : $C_7 H_7 I + 3 O = H_2 O + C_7 \overline{H_5 I} O_2$. Et cet acide, par potasse fondante, est désiodé et oxhydrylé à la place, c'est à dire transformé en un acide $C_7 H_6 O_3$, qui doit et qui paraît être le *paroxybenzoïque.*

M. Peltzer (*B.,* fév. 68, p. 145) a chloroïdé l'acide paroxybenzoïque, préparé divers chloroïdo-paroxybenzoates, et constaté que *la bibasicité de cet acide s'accentue par l'iodation.*

3° Les trois acides-alcools qui nous occupent dérivent de trois phénols monochloroïdés isomériques, avec lesquels ils sont respectivement préparables (M. Koerner, *B.,* déc. 68, p. 468) par le procédé-Kékulé que nous avons rappelé p. 68.

M. Barth (Mémoire cité) a trouvé que l'*acide protocatéchique* est le commun dérivé des acides oxy et paroxybenzoïques

[1] *Ann. ch. et ph.,* déc. 68, p. 463 : Mémoire traduit par M. Wurtz.

Besanez (*Revue Nicklès*, 68, p. 105) a opéré la synthèse du *gayacol* en chauffant en vase clos de l'acide oxyphénique, de la potasse et du sulfo-méthylate de potasse : ce qui semble établir que le gayacol est le véritable homologue du pyrocatéchol.

— M. de Luynes a déjà prouvé que, pour la production de l'orcéine avec l'*orcine*, — et ainsi que l'indique du reste la relation

$$\underbrace{C_7 H_8 O_2, H_2 O}_{\text{Orcine.}} + AH_3 + 2O = \underbrace{C_7 H_9 AO_3}_{\text{Orcéine.}} + 2H_2 O,$$

— il faut le concours simultané de AH_3 et de l'air : AH_3 seul produit avec l'orcine une combinaison cristallisée incolore; l'air seul ne fait rien à froid, et, à chaud, il résinifie l'orcine.

Aujourd'hui (*C.-r.*, 27 juillet 68, p. 239), le même savant trouve : que l'O libre peut être remplacé par des corps oxydants (permanganate, bichrômates, $Ba O_2$, $As O_5$, AO), AH_3 par les amines; que la matière résineuse violette soluble dans AH_3 et appelée *orcéine* n'est pas le seul produit de la réaction, qu'il se forme en même temps un corps brun insoluble dans AH_3, formé de cristaux incolores souillés par la matière brune, soluble en bleu intense dans $SO_4 H_2$ et en violet foncé dans la potasse. Ce corps, qui est aussi azoté, représente environ le quart du poids de l'orcéine.

M. de Luynes (*C.-r.*, 28 sept. 68, p. 656) a combiné l'orcine avec l'acide picrique molécule à molécule (cristaux rouges), avec la nicotine (liquide rose) [1], avec la rosaniline, avec l'oxyde d'éthylène [2], avec Cl Na.

§ XVIII. — *Les trois acides diatomiques monobasiques.* — Nous parlerons d'abord de l'acide oxybenzoïque, puis de l'acide paroxybenzoïque, ensuite des trois isomères considérés en général.

[1] On sait que M. de Luynes a déjà décrit des combinaisons d'orcine avec plusieurs autres alcaloïdes.

[2] Dont M. Wurtz a montré, en diverses circonstances, le caractère basique.

1° L'*acide oxybenzoïque* est l'acide-alcool dont l'acide amidobenzoïque ordinaire est l'acide amidé : aussi avons-nous appelé *oxybenzamique* cet acide amido-benzoïque ordinaire. En traitant donc ce dernier par l'acide azoteux, on aura l'acide oxybenzoïque (expérience de M. Gerland).

Un meilleur procédé de préparation, selon M. Barth ([1]), est celui qui consiste à transformer par l'acide sulfurique fumant l'acide benzoïque en *acide sulfono* ou *sulfobenzoïque,* dont on fait le sel de potasse; après quoi, par la potasse fondante, on change ce sel en oxybenzoate, qu'il n'y a plus qu'à décomposer par $SO_4\,H_2$.

MM. Graëbe et Schultzen ont décrit (*B.,* mai 68, p. 373) l'éther de l'acide oxybenzoïque et le dérivé sodé de cet éther.

2° M. Koerner (*B.,* déc. 68, p. 469) a préparé un *acide* qui paraît être le *paroxybenzoïque,* à l'aide d'un iodotoluol provenant de l'action de IH sur le sulfate de diazotoluol :

$$\underbrace{SO_4\,H_2\,C_7\,\overline{H_6\,A_2}}_{\text{Sulfate de diazotoluol.}} + 7\,IH = \underbrace{SO_4\,(AH_4)'_2}_{\text{Sulfate d'AH}_3.} + \underbrace{C_7\,\overline{H_7\,I}}_{\text{Iodotoluol.}} + 6\,I.$$

L'oxydation chrômique de cet iodotoluol le change en *acide pariodobenzoïque* : $C_7\,H_7\,I + 3\,O = H_2\,O + C_7\,\overline{H_5\,I}\,O_2$. Et cet acide, par potasse fondante, est désiodé et oxhydrylé à la place, c'est à dire transformé en un acide $C_7\,H_6\,O_3$, qui doit et qui paraît être le *paroxybenzoïque.*

M. Peltzer (*B.,* fév. 68, p. 145) a chloroïdé l'acide paroxybenzoïque, préparé divers chloroïdo-paroxybenzoates, et constaté que *la bibasicité de cet acide s'accentue par l'iodation.*

3° Les trois acides-alcools qui nous occupent dérivent de trois phénols monochloroïdés isomériques, avec lesquels ils sont respectivement préparables (M. Koerner, *B.,* déc. 68, p. 468) par le procédé-Kékulé que nous avons rappelé p. 68.

M. Barth (Mémoire cité) a trouvé que l'*acide protocatéchique* est le commun dérivé des acides oxy et paroxybenzoïques

[1] *Ann. ch. et ph.,* déc. 68, p. 463 : Mémoire traduit par M. Wurtz.

(monobrômés, puis débrômés par la potasse); l'*acide oxhydryl* ou *oxysalicylique* est le dérivé correspondant de l'acide salicylique, et ces deux dérivés isomériques, par nouvelle oxhydrylo-substitution, fournissent de l'*acide gallique;* de sorte que ce dernier est le dérivé dioxhydrylé commun des trois acides-alcools. On peut figurer ces dérivations par le tableau suivant :

Acides-alcools.........	$C_7H_6O_3$ (Ac. salicylique.)	$C_7H_6O_3$ (Ac. oxybenzoïque.)	$C_7H_6O_3$ (Ac. paroxybenzoïque.)
Dérivés monoxhydrylés.	$C_7H_6O_4$ (Ac. oxysalicylique.)	$C_7H_6O_4$ (Ac. protocatéchique.)	
Dérivé dioxhydrylé.....		$C_7H_6O_5$ (Ac. gallique.)	

§ XIX. — *Les trois crésols correspondant aux trois acides diatomiques monobasiques.* — Aux trois acides oxhydrylo-benzoïques correspondent trois crésols différents. M. Koerner (*B.,* déc. 68, p. 469) en a préparé deux d'un coup par la méthode de M. Wurtz :

$$1^\circ\quad \underbrace{C_6H_4\left\{\begin{matrix}Br\\OCH_3\end{matrix}\right.}_{\text{Bromophénate de méthyle.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}CH_3\\I\end{matrix}\right\}}_{\text{Iodure de méthyle.}} + \left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\} = \underbrace{C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\OCH_3\end{matrix}\right.}_{\text{Crésylates de méthyle.}} + \left.\begin{matrix}Br\\Na\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Na\\I\end{matrix}\right\};$$

et

$$2^\circ\quad \underbrace{C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\OCH_3\end{matrix}\right.}_{\text{Crésylates de méthyle.}} + \left.\begin{matrix}I\\H\end{matrix}\right\} = \underbrace{C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix}\right.}_{\text{Crésols.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}I\\CH_3\end{matrix}\right\}}_{\text{Iodure de méthyle.}}.$$

Les deux crésols ainsi obtenus sont : le *crésol méthoxybenzoïque,* ainsi appelé parce que son éther méthylique fournit l'acide méthoxybenzoïque (voir condensation C_8) par oxydation (chrômique); et l'*anisol* ou *crésol méthylparoxybenzoïque,* tirant son nom de ce que son éther méthylique fournit [1] l'acide méthylparoxybenzoïque ou anisique (voir condensation C_8) par oxydation (chrômique).

(1) Journal l'*Institut,* 68, p. 54.

§ XX. — *Acide gallique.* — M. Hlasiwetz, par réaction directe d'un excès de Br et en enlevant par la chaleur la partie non fixée, a préparé (*B.*, juin 68, p. 501) l'*acide dibromogallique* $C_7 H_4 Br_2 O_5$; mais ce produit et l'*acide monobromogallique* avaient été déjà décrits l'an dernier par M. Grimaux (*B.*, VII, 479).

§ XXI. — *Hydrure de benzoylsalicyle et Bihydrure d'oxydibenzoyle.* — M. Perkin (*Ann. ch. et ph.*, déc. 68, p. 448) a pu fixer dans l'hydrure de salicyle des radicaux d'acides; il a obtenu ainsi, entre autres corps, l'*hydrure de benzoylsalicyle.* Mais, par l'action d'une molécule de chlorure d'acétyle sur deux d'hydrure de salicyle, il a préparé ce qu'il appelle l'*hydrure de di* ou de *parasalicyle* ou *salicylite de benzoyle*, ce que nous préférerions appeler *bihydrure d'oxydibenzoyle :*

$$\underbrace{2\,C_6H_4(OH)'\,(CO.H)'}_{\text{Essence de Reine des prés.}} + \underbrace{C_2H_3O.Cl}_{\text{Chlorure d'acétyle.}} = \underbrace{C_2H_3O.OH}_{\text{Acide acétique.}} + Cl\,H + \underbrace{O\left\{\begin{matrix} C_6H_4(CO.H)' \\ C_6H_4(CO.H)' \end{matrix}\right.}_{\text{Corps nouveau.}}$$

Ce bihydrure d'oxydibenzoyle est isomérique avec l'anhydride benzoïque $O\left\{\begin{matrix} C_6H_5(CO) \\ C_6H_5(CO) \end{matrix}\right.$ et avec l'hydrure de benzoylsalicyle $O\left\{\begin{matrix} C_6H_4(CO.H)' \\ C_6H_5(CO) \end{matrix}\right.$. En d'autres termes, le corps nouveau est représenté par deux noyaux phénylènes munis chacun de l'hydrure de carbonyle aldéhydique et tenant l'un à l'autre par un O interposé entre les deux C qui n'ont ni satellite ni chaînon; l'anhydride benzoïque est représenté par deux noyaux phényles à chaînon carbonylique, tenant l'un à l'autre par un O interposé entre les deux carbonyles; enfin l'hydrure de benzoylsalicyle, qui est une combinaison des deux groupements précédents, est représenté par un noyau phénylène à hydrure de carbonyle, uni à un noyau phényle à chaînon carbonylique, par l'entremise d'un O interposé entre le C non satellité du premier et le chaînon carbonylique du second.

CHAPITRE IX.

CONDENSATION C_8.

ART. 1er. — Famille caprylique.

§ Ier. — *Composés saturés.*

— 1° *Carbure $C_n H_{2n+2}$.* — M. Schorlemmer [1] a préparé l'*amylisopropyle* $C_8 H_{18}$ par l'attaque sodique d'un mélange d'iodures d'amyle et d'isopropyle dissous dans l'éther : avec lui se sont formés du propylène $C_3 H_6$, de l'hydrure de propylène (?) $C_3 H_8$, du diisopropyle $C_6 H_{14}$ et du diamyle $C_{10} H_{22}$. Mais le produit principal est le carbure alcoolique mixte $\left\{ \begin{matrix} C_3 H_7 \\ C_5 H_{11} \end{matrix} \right.$, qui paraît identique avec le dibutyle (deux fois C_4), identité que l'auteur explique par le tableau

$$\text{Amyle} \left\{ \begin{matrix} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ CH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \right. \quad \text{Isopropyle} \left\{ \begin{matrix} | \\ CH \\ \diagup\ \diagdown \\ CH_3\ CH_3 \end{matrix} \right. \qquad \text{Butyle} \left\{ \begin{matrix} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ CH \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \right. \quad \text{Butyle} \left\{ \begin{matrix} | \\ CH_2 \\ | \\ CH \\ \diagup\ \diagdown \\ CH_3\ CH_3 \end{matrix} \right. ,$$

en admettant l'opinion que professe M. Erlenmeyer sur la constitution des éléments de ces deux carbures. Un Cl, à froid, se substitue à un H de cet amylisopropyle. Son attaque chromique donne, comme avec le diisopropyle, de l'acide CO_2 et de l'acide acétique.

2° *Pseudocaprylol.* — Nous avons déjà vu, dans les généra-

[1] *B*, août 68, p. 130 ; *Ann. ch. et ph.*, août 68, p. 460.

lités sur les *pseudalcools*, que M. de Clermont, par un procédé détourné, a obtenu l'*hydrate d'octylène* $C_8 H_{18} O$.

§ II. — *Carbures incomplets.*

1° *Caprylylène.* — M. Rubien (*B.*, juin 68, p. 480) a constaté que le brômure de caprylène, $C_8 H_{16} Br_2$, traité par potasse alcoolique, perd Br H, donnant le caprylène brômé $C_8 H_{15} Br$, qui peut, lui aussi, fixer 2 Br par addition.

La continuation d'action de la potasse alcoolique conduit, par perte d'un second Br H, au *caprylylène* $C_8 H_{14}$, que l'auteur appelle improprement *caprylidène*, cette désinence devant être réservée pour les oléfines d'aldéhydes.

Le caprylylène donne, par Br, un tétrabrômure $C_8 H_{14} Br_4$, que la potasse alcoolique transforme, par perte de 3 Br H, en $C_8 H_{11} Br$; mais l'auteur n'a pas pu enlever un 4e Br H pour avoir le carbure $C_8 H_{10}$.

— 2° *Encore un carbure, peut-être le même, de la Série* $C_n H_{2n-2}$. — Il a été obtenu par M. Baeyer (*B.*, nov. 68, p. 420) en hydrogénant le xylol à l'aide de IH PH_3.

Art. 2. — **Famille toluique.**

Nous la diviserons en trois sous-familles, d'après la constitution du carbure fondamental; savoir :

1° La *sous-famille xylénique*, dont le carbure fondamental est le xylol du goudron de houille; ce xylol est une diméthylbenzine;

2° La *sous-famille méthyltoluénique*, dont le carbure fondamental est le méthyltoluol de MM. Glinzer et Fittig; ce carbure est une autre diméthylbenzine, distinguée sans doute de la première par la position du deuxième chaînon méthylique par rapport au premier;

3° La *sous-famille éthylbenzinique*, dont le carbure fondamental est l'éthylbenzine.

§ Ier. *Sous-famille xylénique.*

— 1° *Monochloroïdo-substitution.* — On chloro-substitue le xylol de la même façon que le toluol, c'est à dire dans un chaînon latéral si on agit à la température de l'ébullition, dans la chaîne centrale (noyau benzénique) si on agit à froid en présence de I.

— M. Volrath [1], par ces principes, a préparé les deux dérivés monochlorés isomériques :

(*a*) Le *chlorure de tolyle* $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_2Cl\end{matrix}\right.$ est identique avec l'éther ClH de l'alcool tolylique de M. Cannizzaro. Il donne par les oxydants de l'*acide toluique* $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\CO.OH\end{matrix}\right.$, par Na le *ditolyle* $\begin{matrix}C_6H_4\left\{\begin{matrix}-CH_3\\-CH_2\end{matrix}\right.\\ \quad\quad | \\ C_6H_4\left\{\begin{matrix}-CH_2\\-CH_3\end{matrix}\right.\end{matrix}$, par SHK le *tolylmercaptan* $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_2.SH\end{matrix}\right.$, par CyK au sein de l'alcool le *cyanure de tolyle* $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_2.CA\end{matrix}\right.$ que la potasse bouillante change (AH_3 s'éliminant) en *acide α xylylique* $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_2.CO_2H\end{matrix}\right.$.

(*b*) Le *xylène monochloré* $C_6H_3Cl\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$ donne par oxydation (chrômique) l'*acide parachlorotoluique* $C_6H_3Cl\left\{\begin{matrix}CH_3\\CO.OH\end{matrix}\right.$ isomérique avec l'*acide chlorotoluique*. Il est sans action sur SHK et sur Cy K.

— M. Ahrens (*B.*, juin 68, p. 494), par oxydation chrômique du *brômoxylol* $C_6H_3Br\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$, a obtenu l'*acide parabrômotoluique* $C_6H_3Br\left\{\begin{matrix}CH_3\\CO.OH\end{matrix}\right.$, dont il a étudié les sels et l'éther éthylique, en commun avec MM. Fittig et Mattheides. Ces trois

[1] *Ann. ch. et ph.*, août 68, p. 462.

savants ont nitré cet acide et étudié l'*acide nitroparabrômotoluique* et quelques-uns de ses sels.

Le brômoxylol a été également nitré par eux.

L'action du sodium sur ce brômoxylol leur a fourni, au milieu de beaucoup de xylol régénéré du *dixylyle* $\begin{array}{l} C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} -CH_3 \\ -CH_3 \end{array} \right. \\ | \\ C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} -CH_3 \\ -CH_3 \end{array} \right. \end{array}$, corps qui diffère du ditolyle en ce que les deux molécules se tiennent ici par 2 C des noyaux, au lieu de se tenir, comme dans le ditolyle, par 2 C chaînons.

— 2° *Polychloroïdosubstitution.* — La théorie fait entrevoir quatre dérivés dichlorés du xylène; savoir : les 2 Cl dans le noyau, 1 Cl dans le noyau et un dans un chaînon, les 2 Cl dans un même chaînon, 1 Cl dans un chaînon et l'autre dans l'autre.

Par Cl en présence de I, MM. Holleman et Vollrath (*B.*, 2e sem. 68, p. 144) ont obtenu le premier de ces dérivés, le *dichloroxylol*, $C_6H_2Cl_2 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \right.$, fusible à la température de la main, fournissant l'*acide paradichlorotoluique* $C_6H_2Cl_2 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ CO.OH \end{array} \right.$ par oxydation chrômique.

Par la seule action de Cl, MM. Lauth et Grimaux avaient préparé, en 1867 (*B.*, 1er sem., p. 234), un dérivé bichloré différent, dont ils n'ont pas eu assez pour l'étude, mais qui doit être un des deux derniers dérivés indiqués ci-dessus (ayant les 2 Cl dans un ou dans les chaînons).

Par oxydation chrômique prolongée du dibrômoxylol $C_6H_2Br_2 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \right.$, MM. Fittig, Ahrens et Mattheides (*B.*, juin 68, p. 494), ont obtenu l'*acide paradibrômotoluique*

$$C_6H_2Br_2 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ CO.OH \end{array} \right. .$$

— Cl, en présence de I, a fourni à MM. Holleman et Vollrath

(*B.*, 2e sem. 68, p. 145) du *trichloroxylol*, $C_6 H Cl_3 \left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \right.$, corps qui n'est attaqué ni par $AO_5 H$, ni par le mélange de bichrômate de potasse et d'acide sulfurique.

— 3° *Les deux xénols.* — M. Wroblevsky [1], par la méthode Dusart-Wurtz-Kékulé [2], a transformé le xylol en phénol correspondant ou *xylénol* [3], et décrit celui-ci, qui est liquide et a l'odeur du phénol ordinaire :

$$\underbrace{C_8 \overline{H_9 (KSO_3)}'}_{\text{Xylolsulfate de potasse.}} + \underbrace{HKO}_{\text{Potasse.}} = \underbrace{K_2 SO_3}_{\text{Sulfite.}} + \underbrace{C_8 H_{10} O.}_{\text{Xylénol.}}$$

Il a tribrômé ce xylénol, et (par CO_2 et Na) il l'a transformé en acide-alcool de la condensation aromatique supérieure (*acide xylétique* $C_9 H_{10} O_3$) [4].

Le xylénol est isomérique avec le ***phlorétol, phlorol*** ou ***phénol phlorétique*** de M. Hlasiwetz : il y a déjà quelques petites différences dans la densité et dans le point d'ébullition; mais la différence s'accentue chez les dérivés, de sorte que l'isomérie des acides xylétique et phlorétique est plus marquée que celle des phénols respectifs (de la condensation immédiatement inférieure).

Il y a, du reste, deux *xénols* isomériques, un solide et un liquide, qui prennent naissance ensemble : M. Wurtz (*C.-r.*, 1er sem. 68, p. 1086) les a séparés et décrits, représentant l'un par $C_6 H_3 \left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ OH \end{matrix} \right.$ et l'autre par $C_6 H_3 \left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ OH \\ CH_3 \end{matrix} \right.$.

— 4° ***Mercaptan.*** — Nous avons dit, p. 86, que les carbures

[1] *Bull. Soc. ch.*, sept. et oct. 68, p. 286.

[2] Il est juste de donner ces trois noms à la méthode, puisque M. Dusart l'avait consignée dans un paquet cacheté confié à l'Institut, et puisque MM. Wurtz et Kékulé, avant l'ouverture de ce paquet, l'avaient communiquée, dans la même séance (29 avril 67), à l'Académie des Sciences.

[3] Nom donné par M. Wurtz, qui (*C.-r.*, 1er sem. 68, p. 1086) s'est occupé du même produit. M. Wroblevsky l'appelle *xénol*.

[4] Voir condensation C_9.

benzéniques sulfiniqués, — intacts ou chlorosubstitués, — se transforment en mercaptans par H naissant : M. Yssel de Schepper a préparé ainsi (*Ann. ch. et ph.*, août 68, p. 461) celui de la famille qui nous occupe :

$$\underbrace{C_8 \overline{H_8 Cl (HSO_2)'}}_{\text{Acide chloroxylolsulfinique.}} + 3 H_2 = 2 H_2 O + Cl H + \underbrace{C_8 H_9 . SH.}_{\text{Mercaptan.}}$$

Ce *mercaptan* mérite bien son nom : il réagit énergiquement sur l'oxyde mercurique, produisant $(S C_8 H_9)'_2 Hg''$ en cristaux blancs soyeux. Combinaison plombique; combinaison sodique $C_8 H_9 . SNa$.

Ce mercaptan est-il phénolique ou alcoolique? La facilité d'obtention de ses dérivés métalliques et la composition nette de ceux-ci, le nom de *sulfoxénol* donné par M. de Schepper à son produit, seraient des raisons d'adopter la première opinion. Mais M. Volrath prétend (*Ann. ch. et ph.*, août 68, p. 463) avoir eu le même corps par l'action du chlorure de tolyle $C_6 H_4 \left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 . Cl \end{matrix} \right.$ sur le sulf-hydrate de potasse KSH, et c'est là une puissante raison de croire que le corps en question est le sulfalcool $C_6 H_4 \left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 . SH. \end{matrix} \right.$

— 5° *Trixylylamine.* — M. Janasch (*B.*, mars 68, p. 239) a obtenu cette monamine tertiaire, — à l'état de chlorhydrate et accompagnée d'autres corps qui sont probablement des chlorhydrates de *mono* et de *dixylylamines,* — en chauffant, en tubes scellés, le chloroxylol, ou chlorure de xylyle, avec de l'ammoniaque alcoolique :

$$\underbrace{3 (C_8 H_9)' Cl}_{\text{Chloroxylol.}} + 3 AH_3 = 2 Cl HAH_3 + \underbrace{Cl HA (C_8 H_9)'_3.}_{\text{Chlorhydrate de trixylylamine.}}$$

Il a étudié ce sel, la base dégagée et le nitrate de cette base.

— 6° *Amides du xyloyle.* — M. Limpricht, après avoir pré-

paré les amides du benzoyle [1], a essayé d'obtenir de la même façon celles du xyloyle [2] : par l'action de l'ammoniaque alcoolique sur le chlorure de xyloyle, il a pu obtenir, en effet, la *mono*, la *di* et la *trixyloylamide* :

$$A \left\{ \begin{matrix} (C_8 H_7 O)' \\ H_2 \end{matrix} \right. , \quad A \left\{ \begin{matrix} (C_8 H_7 O)'_2 \\ H \end{matrix} \right. , \quad A\, (C_8 H_7 O)'_3 .$$

— 7° *Acides benzoïques oxyméthylés et salicylate de méthyle.* — Aux trois acides oxhydrylobenzoïques et aux trois crésols que nous avons vus *condensation* C_7, correspondent trois *acides oxyméthylbenzoïques,* qui sont : le *méthylsalicylique,* le *méthoxybenzoïque,* et le *méthylparoxybenzoïque* ou *anisique.* Nous en traiterons successivement.

(*a*) *Acide méthylsalicylique et salicylate de méthyle.* — L'essence de *Gaultheria procumbens* est du salicylate de méthyle, $C_6 H_4 \left\{ \begin{matrix} OH \\ CO.O\,CH_3 \end{matrix} \right.$, qui peut échanger son H phénolique avec K par double décomposition avec la potasse, alors que les H alcooliques ne peuvent être déplacés que par K. Le *gaulthérate de potasse* $C_6 H_4 \left\{ \begin{matrix} OK \\ CO.O\,CH_3 \end{matrix} \right.$ obtenu par cet échange, traité par l'iodure de méthyle, a donné à M. Cahours le *salicylate diméthylique* $C_6 H_4 \left\{ \begin{matrix} O\,CH_3 \\ CO.O\,CH_3 \end{matrix} \right.$, dont la saponification fournit l'*acide méthylsalicylique* $C_6 H_4 \left\{ \begin{matrix} O\,CH_3 \\ CO.OH \end{matrix} \right.$, isomère de l'*acide* (ou phénol) *gaulthérique* $C_6 H_4 \left\{ \begin{matrix} OH \\ CO.O\,CH_3 \end{matrix} \right.$.

Quand on traite de l'essence de *Gaultheria* par Na à froid, on a du gaulthérate de soude (ou sodium-salicylate de méthyle) seulement. Mais, quand on opère à une température élevée, on a les deux isomères *sodium-salycilate de méthyle* $C_6 H_4 \left\{ \begin{matrix} ONa \\ CO.OCH_3 \end{matrix} \right.$ et *méthylsalicylate de soude* $C_6 H_4 \left\{ \begin{matrix} OCH_3 \\ CO.ONa \end{matrix} \right.$.

(1) Voir § VI de la *Famille benzoïque.*
(2) *Revue Nicklès,* 68, p. 80.

M. Graëbe, qui a découvert cette curieuse métamérie (*B.*, mars 68, p. 230), l'explique de la façon suivante :

Il se forme évidemment d'abord, dans le dernier cas comme dans le premier, du sodium-salicylate de méthyle, dont deux molécules, par réaction mutuelle, doivent donner :

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}ONa\\CO.\,OCH_3\end{matrix}\right. + C_6H_4\left\{\begin{matrix}ONa\\CO.\,OCH_3\end{matrix}\right. = C_6H_4\left\{\begin{matrix}OCH_3\\CO,\,OCH_3\end{matrix}\right. + C_6H_4\left\{\begin{matrix}ONa\\CO.\,ONa\end{matrix}\right.;$$

après quoi, le méthylsalicylate de méthyle, en réagissant sur le sodium-salicylate de sodium, donne par nouveau croisement :

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}OCH_3\\CO.OCH_3\end{matrix}\right. + C_6H_4\left\{\begin{matrix}ONa\\CO.\,ONa\end{matrix}\right. = C_6H_4\left\{\begin{matrix}OCH_3\\CO.\,ONa\end{matrix}\right. + C_6H_4\left\{\begin{matrix}ONa\\CO.\,OCH_3\end{matrix}\right..$$

Quoi qu'il en soit de cette explication, on a, dans l'un des deux sels obtenus finalement, un nouveau moyen d'avoir de l'acide méthylsalicylique avec l'acide gaulthérique naturel.

(*b*) *Acide méthoxybenzoïque.* — En chauffant en vase clos une molécule d'acide oxybenzoïque, deux d'iodure de potassium et deux de potasse, on a un *oxybenzoate diméthylique,* dont la saponification fournit l'*acide méthoxybenzoïque.* MM. Graëbe et Schultzen, qui ont ainsi préparé cet acide (*B.*, mai 68, p. 373), en ont étudié les sels.

Nous avons vu, § XIX de la *Famille benzoïque,* un autre procédé d'obtention de l'acide méthoxybenzoïque. Ce procédé est très général : il y a *trois bromophénols différents,* devant donner chacun, comme principal produit, un crésol particulier, si on en fait l'éther diméthylique pour décomposer ensuite celui-ci par IH. C'est, au moins, là l'opinion de M. Koërner (Journal l'*Institut,* 1868, p. 54), qui pense que les trois crésols isomériques ont entre eux des différences de même ordre que celles qui distinguent l'hydroquinone, la pyrocatéchine et la résorcine.

M. Koërner a encore préparé (*B.*, déc. 68, p. 468) l'acide méthoxybenzoïque, par le procédé-Kékulé, rappelé par nous p. 68, en s'adressant pour cela à un bromophénol convenable :

$$\underbrace{C_6 H_4 \left\{ \begin{matrix} OCH_3 \\ Br \end{matrix} \right.}_{\text{Bromophénate de méthyle.}} + CO.O + \left. \begin{matrix} Na \\ Na \end{matrix} \right\} = \underbrace{C_6 H_4 \left\{ \begin{matrix} OCH_3 \\ CO.ONa \end{matrix} \right.}_{\text{Méthoxybenzoate de soude.}} + \left. \begin{matrix} Na \\ Br \end{matrix} \right\}.$$

Ce procédé pourrait évidemment aussi être appliqué aux deux autres bromophénates de méthyle.

(*c*) *Acide anisique ou méthylparoxybenzoïque, et son aldéhyde.* — Nous avons vu, § XIX de la Famille benzoïque, que l'oxydation de l'éther méthylique de l'anisol (un des trois crésols) fournit l'acide anisique. Cet éther méthylique était là un passage du phénol à l'anisol. Quand on possède l'anisol comme matière première, on en obtient l'éther méthylique (M. Koerner, *B.*, 2ᵉ sem. 68, p. 468) en le potassant et le traitant par l'iodure de méthyle :

$$\underbrace{C_6 H_4 \left\{ \begin{matrix} OK \\ CH_3 \end{matrix} \right.}_{\text{Anisol potassé.}} + \left. \begin{matrix} CH_3 \\ I \end{matrix} \right\} = \underbrace{C_6 H_4 \left\{ \begin{matrix} OCH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \right.}_{\text{Anisol méthylé.}} + \left. \begin{matrix} K \\ I \end{matrix} \right\}.$$

A l'acide anisique, un des $C_6 H_4 \left\{ \begin{matrix} OCH_3 \\ CO.OH \end{matrix} \right.$, correspond l'*alcool anisique,* un des $C_6 H_4 \left\{ \begin{matrix} OCH_3 \\ CH_2.OH \end{matrix} \right.$, et l'*aldéhyde anisique* $C_6 H_4 \left\{ \begin{matrix} OCH_3 \\ CO.H \end{matrix} \right.$. L'oxydation chromique des essences d'Anis, de Fenouil, de Badiane, donne de l'acide anisique. Voici la réaction, en formules brutes, avec l'essence d'anis concrète :

$$\underbrace{C_{10} H_{12} O}_{\text{Essence d'anis.}} + 4 O = \underbrace{C_2 H_4 O_2}_{\text{Ac. acétique.}} + \underbrace{C_8 H_8 O_3}_{\text{Ac. anisique.}}.$$

Il se produit en même temps des traces d'aldéhyde anisique $C_8 H_8 O_2$. M. Staedeler a constaté (*B.*, août 68, p. 151) que, si on mélange le dichrômate de potasse avec de l'acide sulfurique plus étendu qu'à l'ordinaire, l'aldéhyde anisique, au lieu d'être accessoire, devient le produit principal de l'oxygénation de l'essence.

M. Peltzer (*B.*, fév. 68, p. 145), moniodant l'acide anisique,

croit avoir obtenu un corps isomérique, et non pas identique, avec l'*acide iodanisique* de M. Griess.

— 8° *Acides phtalique et téréphtalique.* — Ce que nous avons à dire sur le compte des deux acides diatomiques bibasiques de la famille concerne : (*a*) leur manière de se comporter quand on les soumet à la *réaction hydrogénante;* (*b*) leurs dérivés hydrurés (acides hydrophtalique et hydrotéréphtalique; (*c*) le dérivé sulfoniqué de l'acide phtalique.

(*a*) L'*hydrogénation de l'acide phtalique* par la grande méthode-Berthelot donne un peu du carbure saturé de la condensation, $C_8 H_{18}$; mais peu; — parce que la majeure partie de l'acide se dédouble en CO_2 et acide benzoïque $C_7 H_6 O_2$ (comme l'acide oxalique $C_2 H_2 O_4$, acide correspondant dans la Série grasse, se dédouble en CO_2 et acide formique $CH_2 O_2$, acide formique qui reste constitué si la glycérine est présente); — et alors l'hydrogénation porte sur l'acide benzoïque, qui est converti en hydrure d'heptylène $C_7 H_{16}$.

Cet hydrure est le produit unique de l'*hydrogénation de l'acide téréphtalique,* qui, ne fournissant pas la moindre quantité du carbure saturé de sa condensation, montre par là qu'il est moins stable que son isomère.

(*b*) MM. Graëbe et Born (*B.*, mars 68, p. 231), par l'action lente, à froid, de $HgNa_2$ humide sur l'acide phtalique $C_6 H_4 \left\{ \begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix} \right.$, ont obtenu l'*acide hydrophtalique,* qui doit provenir d'une rupture de la chaîne fermée avec conservation des doubles-atomicités alternatives, qui doit être par conséquent $\begin{matrix} CO.OH \\ | \\ (CH)_6 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$. Cet acide, comme son générateur le phtalique, donne $2\ CO_2$ et benzine par distillation sur les alcalis, et les 2 H qu'il a de plus se dégagent. Description des hydrophtalates. — Il a été impossible d'ajouter plus de 2 H à l'acide phtalique.

M. Mohs (*Revue Nicklès,* 68, p. 67) a obtenu, de même, l'*acide hydrotéréphtalique,* dont il a étudié quelques sels.

(*c*) SO_3 se combine directement, par addition, avec l'acide phtalique $\underline{C_8 H_6} O_4$ pour former un *acide sulfono* ou *sulfophtalique* $\overline{C_8 H_5 (H SO_3)'} O_4$. Cette combinaison a été effectuée par M. Lœw (*B.*, juin 68, p. 499) à l'aide d'un chauffage direct du mélange en tubes scellés. L'acide sulfonophtalique

$$C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} CO.OH \\ SO_2.OH \\ CO.OH \end{array} \right. \quad \text{ou} \quad C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} CO.OH \\ CO.OH \\ SO_2.OH \end{array} \right.$$

et les sulfonophtalates se dédoublent facilement par la chaleur.

— 9° *Combinaisons de l'isatine avec les ammoniaques.* — M. Hugo Schiff (*B.*, août 68, p. 135) a confirmé la nature aldéhydique de l'isatine $C_8 H_5 AO_2$, déjà indiquée par les combinaisons que Laurent a pu en faire avec les bisulfites alcalins, en montrant qu'elle se combine aussi avec les bisulfites des ammoniaques organiques. Ces combinaisons se font dans le menstrue-éther.

L'auteur a obtenu, par exemple : le *bisulfite d'amylamine et d'isatine* SO_2, $AH_2 (C_5 H_{11})$, $C_8 H_5 AO_2$, le *bisulfite d'aniline et d'isatine* $SH_2 O_3$, $AH_2 (C_6 H_5)$, $C_8 H_5 AO_2$.

Lorsqu'on chauffe ce dernier composé, on obtient de l'eau, de l'acide SO_2 et la *phénylimésatine,* que M. Engelhardt a obtenue par l'action directe de l'aniline sur l'isatine [1] :

$$SH_2 O_3, AH_2 (C_6 H_5), C_8 H_5 AO_2 = 2 H_2 O + SO_2 + A \left\{ \begin{array}{l} (C_8 H_5 AO)'' \\ (C_6 H_5)' \end{array} \right. .$$

Par imitation du procédé de préparation de l'imésatine et du procédé-Engelhardt de préparation de la phénylimésatine, M. Schiff a préparé l'*amylimésatine* $A \overline{(C_8 H_5 AO)'' (C_5 H_{11})'}$, que l'eau, les acides et les alcalis décomposent en isatine et amylamine.

Par le résidu diatomique de l'isatine, il a pu river deux molécules d'ammoniaque l'une à l'autre, et ceci est arrivé, faute de place dans une seule molécule, quand il a employé

(1) $AH_2 (C_6 H_5) + C_8 H_5 AO_2 = H_2 O + A \overline{(C_8 H_5 AO)'' (C_6 H_5)'}$: réaction correspondant à la formation de l'imésatine

$$AH_3 + C_8 H_5 AO_2 = H_2 O + \overline{AH (C_8 H_5 AO)''}.$$

des amines secondaires. C'est ainsi que, par l'action de l'éthylaniline sur l'isatine, il a obtenu, éliminant un H_2O, l'*éthyl-phényl-imésatine* $\left.\begin{matrix} A\,(C_2H_5)'\,(C_6H_5)' \\ A\,(C_2H_5)'\,(C_6H_5)' \end{matrix}\right\}(C_8H_5AO)''$. Cette imésatine double, comme les simples, se décompose en ses deux générateurs (éthylaniline et isatine) par les acides, les alcalis ou l'eau bouillante.

— 10° *Oxydation et réduction de l'indigo bleu.* — On sait que l'indigo bleu ou *indigotine,* traité par l'acide azotique, donne l'*isatine,* et que, réduit par FeO comme il advient dans la *cuve au vitriol,* il donne l'*indigo blanc.*

MM. Baëyer et Knop (1), par réduction de plus en plus complète de l'isatine, ont obtenu successivement : 1° l'*isathyde;* 2° l'*acide hydrindique ou dioxindol;* 3° l'*oxindol;* 4° l'*indol.* M. Baëyer (2) a depuis obtenu l'indol par réduction directe de l'indigotine, en passant notamment par l'indigo blanc.

L'isatine, à l'instar des aldéhydes dont on l'a rapprochée par sa propriété de se combiner avec les bisulfites alcalins ou ammoniacaux divers, fonctionne à la manière d'un acide faible, d'un hydracide : traitée à froid par la potasse, elle réagit par substitution, comme *acide isateux,* donnant de l'*isatite de potasse.* Mais, traitée à chaud par le même agent, elle réagit par addition, fournissant alors de l'*isatate ou isatinate de potasse.*

Il est très facile de se rappeler la formule de tous ces corps en en formant deux séries (celle de l'indigotine et celle de l'indol) reliées par l'acide isatique. L'indol a la formule du cyanure de benzyle $CA\,C_7H_7 = C_8H_7A$, et l'indigotine celle du cyanure de benzoyle $CA\,C_7H_5O = C_8H_5AO$. Cela posé, — 1° l'isatine et l'indigo blanc seront spécialement rattachés à l'indigotine, la première sous la qualité d'oxhydryl-indigotine $C_8H_5AO_2$ (3), la seconde sous celle d'indigotine monhydrurée

(1) M. Knop d'abord (*B.*, VI, 138), MM. Knop et Baëyer ensuite (*B.*, VII, 436).
(2) *B.*, août 68, p. 136.
(3) On peut encore se rappeler que l'isatine a la formule du cyanure de

$C_8 H_6 AO$; — 2° l'oxindol (ou oxhydrylindol) et le dioxindol (dioxhydrylindol, ou acide hydrindique) seront spécialement rattachés à l'indol, leurs formules respectives $C_8 H_7 AO$ et $C_8 H_7 AO_2$ étant rappelées par leurs noms; — et 3° l'acide isatique servira de trait-d'union, car il est trioxhydryl- ou trioxindol $C_8 H_7 AO_3$ [1] et, d'autre part (ainsi que le rappelle, du reste, son obtention), isatine monaqueuse : $C_8 H_5 AO_2 + H_2 O = C_8 H_7 AO_3$.

On peut donc former de tous ces corps le tableau suivant, dans lequel on voit, à mesure qu'on descend, ou bien diminuer la quantité d'H, ou bien augmenter la quantité d'O :

Indol ($Cy C_7 H_7$)...	$C_8 H_7 A$	Indigo blanc.......	C_8H_6AO.
Oxindol..........	$C_8 H_7 AO$	Indigotine (CyC_7H_5O)	C_8H_5AO.
Acide hydrindique.	$C_8 H_7 AO_2$	Isatine............	$C_8H_5AO_2$.

Acide isatique $C_8 H_7 AO_3 = H_2 O\ C_8 H_5 AO_2$.

L'isathyde est le terme de passage de l'isatine au dioxindol ou acide hydrindique, et *vice versâ :* l'expérience le dit, et la formule $C_8 H_6 AO_2$ aussi.

Si l'on songe [2] que les trois oxindols ou hydroxindols fournissent de l'aniline lorsqu'on les chauffe avec la potasse, et que l'acide isatique fournit de l'acide picrique par $AO_3 H$, on est conduit à admettre le groupe benzine dans ces corps. Voici les formules développées admises par MM. Baëyer et Knop :

```
      H                    O^H
      C                    C
 HC//   \C-A\\        HC//   \C-A\\
  |     ||   CH        |     ||   CH
 HC     C-C/          HC     C-C/
   \\C/    H2           \\C/    H2
     H                    H
```

Indol. — Oxindol ou, mieux, hydroxindol.

salicyle CA $C_7 H_5 O_2$, ce qui est tout naturel puisque l'indigotine a la formule du cyanure de benzoyle (voir *PF.*, VI, 216, 217).

(1) MM. Baëyer et Knop lui donnent, du reste, ce nom. (*B.*, VII, 440.)

(2) *Mon. sc.*, 68, p. 305 (art. de M. Naquet).

```
      O^H
      C
 HC//   \C—A\\
  |      ||   CH
 HC\\   C—C/
     C/    H.O_H
     H
```

Dihydroxindol (ac. hydrindique).

```
      H
      C
 HC//   \C—A\\
  |      ||   CH
 HC\\   C—C/
     C/    O
     H
```

Indigo bleu (indigotine).

```
      O^H
      C
 HC//   \C—A\\
  |      ||   CH
 HC\\   C—C/
     C/    O
     H
```

Isatine.

```
      O^H
      C
 HC//   \C—A\\
  |      ||   CH
 HC\\   C—C/
     C/   / \
     H   O   O
         |   |
         H   H
```

Trihydroxindol (ac. isatique).

Étude des dérivés chloroïdés, nitrosés, amidés, azotés, métalliques, de l'oxindol et du dioxindol.

§ II. — *Sous-famille méthyl-toluénique.*

MM. Fittig, Ahrens et Mattheides, ont démontré (*B.*, juin 68, p. 492), par l'étude approfondie des dérivés, le défaut d'identité existant entre le xylol du goudron de houille et le méthyltoluol de MM. Fittig et Glinzer.

A ne consulter que les dérivés oxydés, on pourrait croire à l'identité : l'un et l'autre donnent, par acide nitrique étendu, le même acide toluique; l'un et l'autre donnent, par oxydation chrômique, le même acide téréphtalique. Mais l'isomérie ressort de la comparaison des dérivés nitrés, amidés ou chloroïdés :

XYLOL.	MÉTHYLTOLUOL.
Par AO_3H fumant, ne fournit qu'un dérivé dinitré (1), le *dinitroxylol,* qui, par réduction	Par AO_3H fumant, donne deux dérivés dinitrés, dont l'un ressemble au dinitroxylol,

(1) Mais il fournit d'abord (M. Beilstein, *Ann. ch. et ph.*, août 68, p. 467) un dérivé mononitré, le *nitroxylol* $C_8\overline{H_9(AO_2)}'$, que Sn + Cl H transforment en *xylamine* $C_8\overline{H_9(AH_2)}'$.

XYLOL.	MÉTHYLTOLUOL.
entière opérée par Sn + Cl H, donne une base stable et bien caractérisée (1), la *xylène-diamine,* $C_8 \overline{H_8 (AH_2)'_2}$.	mais ne fournit pas, par réduction, de base bien caractérisée.
Par mélange d'acides nitrique et sulfurique, fournit *trinitroxylol* (2).	Par le même mélange, fournit un dérivé trinitré différent du trinitroxylol.
Par SAm_2 sur dinitroxylol, on a, par $\frac{1}{2}$ réduction, *nitramidoxylol* $C_8 \overline{H_8 (AO_2)' (AH_2)'}$ ou nitroxylamine $A \left\{ \begin{matrix} C_8 \overline{H_8 (AO_2)'} \\ H_2 \end{matrix} \right.$, composé préparé aussi par MM. Holleman et Luhmann (*B.*, août 68, p. 146) et qui forme des sels possédant un XλH.	Par SAm_2 sur dinitro-méthyl-toluol, on a, par $\frac{1}{2}$ réduction, *nitramidométhyltoluol,* isomère du nitramidoxylol et formant des sels isomériques avec les siens.
Par Zn et Cl H sur dinitroxylol, on a *diamidoxylol* $C_8 \overline{H_8 (AH_2)'_2}$, diamine de la Famille, $A_2 \left\{ \begin{matrix} (C_8 H_8)'' \\ H_4 \end{matrix} \right.$, qui forme des sels possédant 2 XλH.	Par Zn et Cl H sur dinitro-méthyl-toluol, on a *diamido-méthyl-toluol,* isomère du diamidoxylol et formant des sels isomériques des siens.
Par substitution de 2 Br, fournit *dibromoxylol* $C_8 \overline{H_8 Br_2}$, qu'on peut nitrer ensuite, ce qui donne *nitrodibromoxylol* $C_8 \overline{H_7 (AO_2) Br_2}$.	Par substitution de 2 Br, donne *dibromo-méthyl-toluol,* différant peu cette fois de son isomère, et qui, nitré, fournit *nitrodibromométhyltoluol* peu différent aussi du nitrodibromoxylol.

(1) MM. Holleman et Luhmann (*B.*, août 68, p. 146) ont aussi préparé cette base et l'ont ensuite monobrômée.

(2) Ce trinitroxylol, $C_8 \overline{H_7 (AO_2)'_3}$, réduit par SH_2, donne (MM. Holleman et Luhmann) la *dinitroxylamine* $C_8 \overline{H_7 (AO_2)'_2 (AH_2)'}$ et le *nitroxylène-diamine* $[C_8 \overline{H_7 (AO_2)'}]'' (AH_2)_2 = C_8 \overline{H_7 (AO_2)' (AH_2)'_2}$, qu'on pourrait donc appeler *nitro-diamido-xylol,* — et, réduit par Sn + Cl H, il fournit le *triamidoxylol* $C_8 \overline{H_7 (AH)'_3}$.

Ce sont donc surtout les dérivés nitrés et amidés qui démontrent l'isomérie des deux carbures.

§ III. — *Sous-famille éthylbenzinique.*

Nous avons vu, p. 40, le mode de production du carbure fondamental de cette sous-famille, à laquelle on a donné aussi le nom de *styrolénique,* parce que le styrolène en est le carbure distomique. Nous avons vu, p. 41, que l'éthylbenzine bifurque, au rouge, son radical éthyle, donnant méthyl- et diméthyl-benzine. Nous avons vu, p. 27, comment ce carbure se comporte lorsqu'on le soumet à la *réaction hydrogénante.*

Son oxydation nitrique le convertit, à la longue, en acide benzoïque [1], comme il convient à un carbure aromatique qui n'a qu'un chaînon; lorsqu'il est monobrômé, son oxydation (chrômique) le convertit en acide brômodracylique, corps identique avec celui qu'on obtient par l'oxydation du brômotoluol.

Nous verrons à la *condensation* C_9 que M. Glaser a entrevu, à l'état monobrômé, l'*acétylène-benzol* $C_8H_6 = C_6H_4(C_2H_2)$.

Les autres termes de la famille ont été préparés par M. Berthelot.

— Nous avons déjà expliqué comment le styrolène est un des produits presque constants de la distillation des matières organiques : c'est que le styrolène est de la benzine éthylénée $C_6H_4(C_2H_4)$, et nous avons vu M. Berthelot justifier cette proposition : 1° par la synthèse directe; 2° par la présence du styrolène parmi les produits pyrogénés fournis par l'éthylène; 3° par la réaction hydrogénante. Nous avons vu comment la présence du styrolène explique celle de la naphtaline et de son hydrure dans les produits de la distillation sèche des matières organiques.

Nous avons vu les liens qui unissent le styrolène à l'éthyl-

[1] MM. Fittig et König, *Ann. ch. et ph.,* août 68, p. 464.

benzine $C_6H_4(C_2H_6)$ de M. Fittig, qu'on peut appeler ***hydrure de styrolène*** $C_6H_4[C_2H_4(H_2)]$, ainsi que le démontre l'application modérée de la réaction hydrogénante au premier de ces carbures. Mais M. Berthelot [1] a voulu compléter la démonstration de ces rapports par une expérience inverse, par le retour de l'éthylbenzine au styrolène. Il a effectué cette analyse de l'hydrure de styrolène :

1° Par la voie sèche. Le styrolène et ses éléments (benzine et éthylène) ont été les produits les plus abondants [2]. Mais, de même qu'il existe entre l'H et les carbures des condensations C_1 et C_2 une sorte d'équilibre de synthèses et d'analyses comparable à celui des réactions éthérées, — il existe un équilibre semblable entre l'H et les dérivés benziniques des carbures C_1 et C_2 : c'est pourquoi le styrolène ou benzine éthylénée, produit principal, est accompagné de diacétylo-phénylène ou naphtaline, de diacétylo-benzine ou hydrure de naphtaline, de méthylbenzine ou toluène, et même de diméthylbenzine ou xylène, corps isomère de son générateur et qui s'en distingue par le produit (acide téréphtalique) de son oxydation (chrômique).

2° Par la voie humide. M. Berthelot a détruit de diverses façons (par potasse, par exemple), de manière à lui faire perdre Br H, l'éthylbenzine monobrômée, et a toujours ainsi obtenu du styrolène : ce carbure était surtout abondant lorsqu'il employait la potasse.

— M. Berthelot [3] a signalé des quantités notables de styrolène dans les produits de la distillation sèche modérée du benjoin, du styrax liquide [4], du baume de Tolu [5], du sang-

(1) *Bull. Soc. ch.*, nov. 68, p. 343 et suiv.

(2) Cette abondance distingue même l'éthylbenzine $C_6H_4[C_2H_6]$ de son isomère le xylène ou diméthylbenzine $C_6H_4[CH_2(CH_4)]$, qui, lui, par l'action de la chaleur, ne fournit qu'une petite quantité de styrolène.

(3) *Bull. Soc. ch.*, nov. 68, p. 348 et suiv.

(4) Préalablement privé de son styrolène naturel et de son acide cinnamique (cet acide $C_9H_8O_2$ provenant de l'union de C_8H_8 et de CO_2).

(5) Mais le produit le plus abondant a été celui qu'a trouvé M. Deville et qui emprunte au baume son nom : le *toluène*.

dragon (1) et de l'essence de canelle (2). L'essence de térébenthine n'a donné que des résultats douteux (3); le camphre n'a pas fourni la moindre quantité de styrolène (4).

— M. Berthelot (5) a préparé, par les moyens connus, les termes suivants de la Famille styrolénique, auxquels on pourrait donner des noms conformes aux formules ci-après et rappelant les termes correspondants de la Famille éthylique dont ils sont les dérivés benzéniques :

1. Carbure relativement saturé (éthylbenzine ou hydrure de styrolène). . . . . $C_6H_4[C_2H_4(H_2)]$;
2. Éther styrolbrômhydrique (éthylbenzine monobrômée) . . . . . . $C_6H_4[C_2H_4(HBr)]$;
3. Radical monatomique (distyrolyle) $[C_6H_4(C_2H_5)]_2$;
4. Éther styrolacétique (calqué sur le styrol-brômhydrique avec un radical halogène en place de Br, obtenu par double décomposition). . . . . $C_6H_4[C_2H_4(C_2H_4O_2)]$;
5. Alcool styrolénique (par saponification de 4) . . . . $C_6H_4[C_2H_4(H_2O)]$;
6. L'acide monobasique est probablement un des acides toluiques, qui serait . . . . $C_6H_4[C_2H_4O_2]$;

(1) Résultat déjà publié par MM. Hofmann et Blyth : MM. Glénard et Boudault ont obtenu du même corps le *métastyrolène* ou *métacinnamène* ou *métastyrol* (isomère qu'il donne par chaleur et pression).

(2) C'est tout naturel, puisqu'elle est surtout constituée par l'aldéhyde cinnamique.

(3) L'essence de térébenthine a surtout fourni les divers représentants de la série benzénique (surtout le toluène C_7H_8), et une grande quantité de naphtaline, comme il arrive toutes les fois que les homologues de la benzine éprouvent l'action de la chaleur rouge.

(4) Bien que le contraire soit dit dans les Traités de chimie, d'après une fausse interprétation faite par Gerhardt d'anciennes analyses de d'Arcet.

(5) *Bull. Soc. ch.*, nov. 68, p. 343 et 344.

7. L'acide bibasique est probablement l'acide phtalique (1) . . . . $C_6 H_4 [C_2 H_2 O_4]$;
8. Carbure incomplet de premier ordre (styrolène). . . . . $C_6 H_4 [C_2 H_4 (—)]$;
9. Liqueur des Hollandais (bibrômure de styrolène). . . . . $C_6 H_4 [C_2 H_4 (Br_2)]$.
L'auteur n'a pas encore préparé le glycol correspondant. . . . . . . $C_6 H_4 [C_2 H_6 O_2]$.

(1) De même que le styrolénol est du phénylène-alcool et que l'acide monatomique correspondant est de l'acide phénylène-acétique, — de même l'acide bibasique est de l'acide phénylène-oxalique. Ce dernier corps est probablement l'acide phtalique, puisque l'acide téréphtalique est l'acide correspondant au xylène ou diméthylbenzine.

CHAPITRE X.

CONDENSATION C_9.

ART. 1er. — Familles xylique et mésitylénique, ou Composés relativement saturés.

§ Ier. — *Isomérie chez les carbures relativement saturés $C_9 H_{12}$.* — 1° et 2° On sait que le cumol de l'acide cuminique, et le ***mésitylène*** de l'acétone (traitée par $SO_4 H_2$), ne sont pas identiques.

3° MM. Fittig, Kœnig et Schœffer, qui ont trouvé le vrai propylol dans un alcool propylique du commerce et préparé avec lui le bromure du propyle normal, se sont servis de ce brômure pour en ajouter le radical à la benzine par le procédé général de l'action du Na sur un mélange des deux carbures monobrômés (*B.*, juil. 68, p. 43) :

$$C_6 H_5 Br + C_3 H_7 Br + Na_2 = 2 Br Na + C_9 H_{12} \textit{ (propylbenzine)}.$$

Or, le carbure ainsi obtenu n'est pas non plus identique avec le ***cumol*** de l'acide cuminique, bien que l'un et l'autre donnent de l'acide benzoïque par l'oxydation. Le cumol de l'acide cuminique est pourtant considéré, lui aussi, comme propylbenzine; mais c'est sans doute de l'*isopropylbenzine.*

— En outre de ces trois isomères, M. Jacobsen (*B.*, déc. 68, p. 463), par l'étude des dérivés sulfoniqués des carbures $C_9 H_{12}$, croit devoir admettre comme corps distincts : 4° l'isocumol ou cumol de la houille[1], triméthylbenzine; 5° le méthyl-éthylbenzol ou éthyltoluol; 6° le cumol dérivé de la phorone. — Mais la

[1] D'après MM. Fittig, Köbrich et Jilke, le carbure du goudron de houille qui bout de 166 à 167° (iso ou pseudocumol) est un mélange (*Ann. ch. et ph.*, août 68, p. 172), puisqu'il donne, par Br, un dérivé solide et un dérivé liquide à la température ordinaire. La décomposition du camphre par $Zn Cl_2$ fournit un $C_9 H_{12}$ identique avec la partie de cet isocumol dont le dérivé monobromé est solide.

rédaction du *Bulletin* fait remarquer avec quelque raison que l'auteur aurait dû employer des produits plus purs pour l'étude d'une question aussi délicate que celle de ces diverses isoméries.

§ II. — *Isomérie chez les acides monatomiques* $C_9 H_{10} O_2$. — Nous avons vu, dans le chapitre précédent, l'*acide α xylylique*. — Nous verrons, dans le chapitre suivant, l'*acide éthylbenzoïque* $C_6 H_4 \left\{ \begin{matrix} C_2 H_5 \\ CO.OH \end{matrix} \right.$. — Nous parlerons à la *condensation* C_{11} d'un troisième isomère, l'*acide lauroxylylique* $C_6 H_3 \left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CO.OH \end{matrix} \right.$; il est fait mention de quelques lauroxylylates à la p. 474 d'août 68 des *Ann. ch. et ph.* — Nous allons voir enfin, à l'art. 2, l'*acide hydrocinnamique* ou *phénylpropionique*.

§ III. — *Isomérie chez les acides-alcools* $C_9 H_{10} O_3$. — M. Wroblevsky, après avoir préparé le xylénol, l'a transformé (*B.*, 2e sem. 68, p. 287) en acide-alcool de la condensation supérieure par le procédé que nous avons rappelé p. 68 :

$$\underbrace{C_6 \overline{H_3 (OH)'} \left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \right.}_{\text{Xylénol.}} + \underbrace{CO.O}_{=\,CO_2.} + \underbrace{Na}_{\text{1/2 moléc.}} = \underbrace{H}_{\text{1/2 moléc.}} + \underbrace{C_6 \overline{H_2 (OH)'} \left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CO.ONa \end{matrix} \right.}_{\text{Xylétate.}}.$$

Un isomère de cet *acide xylétique* est l'*acide phlorétique,* qu'on obtiendrait très probablement de la même manière que lui, à l'aide du phlorol, isomère des xylénols.

Un troisième corps de même formule est l'*acide tropasique.*

Un quatrième est l'*acide mélilotique,* qui existe dans le Mélilot en partie libre, en partie combiné avec la coumarine : le mélilot a, du reste, une analogie d'odeur, dès longtemps remarquée, avec la fève-tonka. — L'acide mélilotique a été cette année (*B.*, fév. 68, p. 126) l'objet d'un travail important de M. Constantin Zwenger (1). L'étude de ses sels, de ses éthers,

(1) C'est ce même M. Zwenger qui, en compagnie de M. Bodenbender, a découvert, en 1863, l'acide mélilotique dans le mélilot.

de ses amides, — celle de son anhydride, obtenu par distillation sèche et qui diffère de sa formule par H_2O en moins, — celle enfin de ses dérivés substitués, qui a montré la monobasicité de l'*acide dibromo-* et la bibasicité de l'*acide dinitro-mélilotique,* — ont nettement établi sa diatomicité monobasique. — L'acide mélilotique diffère de l'acide coumarique par H_2 qu'il possède en plus : c'est de l'*acide hydrocoumarique.* Comme l'acide coumarique et par la même réaction, sauf $2\,H_2$ dégagés au lieu de H_2, il se change, par potasse en fusion, en acides salicylique et acétique. On prépare, du reste, l'acide mélilotique, en même temps que son dérivé incomplet-de-premier-ordre l'acide coumarique, en traitant la coumarine par l'amalgame de sodium en présence de beaucoup d'eau. Et M. Zwenger pense que, chez le Mélilot, la coumarine se change d'abord (par hydratation) en acide coumarique, qui, se complétant ensuite (par hydruration), devient acide mélilotique.

Un cinquième corps de même formule est l'*acide hydroparacoumarique,* préparé par M. Malin (*B.*, juin 68, p. 503) en faisant bouillir $Hg\,Na_2$ avec l'acide paracoumarique.

§ IV. — *Dérivé amidé de l'un de ces derniers acides.* — Ce dérivé est la *tyrosine.*

On avait émis l'opinion qu'elle est *acide éthylamido-paroxybenzoïque :*

$$\underbrace{C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} OH \\ CO.OH \end{matrix} \right.}_{\text{Acide paroxybenzoïque}} ; \qquad \underbrace{C_6\overline{H_3\,[A\overline{H\,(C_2H_5)'}]'} \left\{ \begin{matrix} OH \\ CO.OH \end{matrix} \right.}_{\text{Prétendue constitution de la Tyrosine.}}$$

S'il en était ainsi, la tyrosine, par IH concentré en tubes scellés (réaction hydrogénante), devrait donner de l'éthylamine : M. Hufner (*B.*, déc. 68, p. 454) a trouvé qu'elle donne AH_3, phlorol $C_8H_{10}O$, et CO_2. Aussi préfère-t-il considérer la tyrosine comme *acide amidophlorétique* $C_9\overline{H_9\,(AH_2)'}\,O_3$. La base que MM. Schmidt et Nasse ont obtenue par l'action de la chaleur sur

la tyrosine serait, non de l'éthyloxyphénylamine A $\left\{\begin{matrix}(C_2H_5)' \\ (OC_6H_5)' \\ H\end{matrix}\right.$,
mais de l'*amidophlorol* $C_8\overline{H_9(AH_2)'}O$.

M. Baeyer (*Revue Nicklès,* 68, p. 83) a nitré, puis amidé la tyrosine, et étudié quelques sels de cette *amidotyrosine.*

§ V. — *Famille mésitylénique en particulier.* — Le *mésitylène* C_9H_{12} (carbure relativement saturé) est un des produits de la distillation de l'acétone avec l'acide sulfurique fumant : MM. Fittig et Brueckner (*B.,* nov. 68, p. 416) l'ont aussi préparé, et mieux, avec de l'acétone commerciale et de l'acide sulfurique modérément étendu d'eau. On a obtenu avec ce carbure des dérivés nitrés et amidés. Nous avons déjà signalé ses combinaisons avec SO_2 et SO_3 (hydrure et hydrate de $C_9H_{11}SO_2)'$.

M. Holtmeyer (*B.,* juillet 68, p. 39) a aussi obtenu le mésitylène avec l'oxyde de mésityle. On appelle *oxyde de mésityle* un produit obtenu par l'action successive de ClH et de la potasse alcoolique sur l'acétone C_3H_6O. L'acide chlorhydrique donne d'abord le *chlorure de mésityle* $(C_3H_5)'Cl$, et on voit que ce radical-mésityle est l'homologue immédiatement supérieur du vinyle $(C_2H_3)'$. Le chlorure de mésityle $2\left(\begin{matrix}C_3H_5 \\ Cl\end{matrix}\right\}\Big)$, par la potasse alcoolique (agissant comme K_2O), échange les $2\,C_3H_5$ de sa formule doublée contre les 2K de $\left.\begin{matrix}K \\ K\end{matrix}\right\}O$ et donne l'*oxyde de mésityle* $\left.\begin{matrix}(C_3H_5)' \\ (C_3H_5)'\end{matrix}\right\}O$. — Cet oxyde de mésityle, traité par SO_4H_2 concentré (qui fait éliminer $3H_2O$ à $3C_6H_{10}O$), engendre deux molécules de mésitylène C_9H_{12}. — En même temps que le mésitylène, M. Holtmeyer a obtenu, dans ce traitement sulfurique de l'oxyde de mésityle, — et MM. Fittig et Brueckner ont obtenu aussi dans leur traitement sulfurique de l'acétone, — le carbure homologue immédiatement supérieur $C_{10}H_{14}$: ce carbure passe une trentaine de degrés après le mésitylène. Ce carbure a été bibrômé, trinitré, oxydé par acide nitrique

étendu, combiné avec SO_3 (ce qui a donné l'hydrate du sulfophényloïde $C_{10}H_{13}SO_2$).

Il y a donc ici, dans les termes usités, une confusion facile : alors que le *mésitylène* est le carbure relativement saturé (ou un des carbures relativement saturés) de la condensation C_9, le *mésityle* est un radical de la condensation C_3 qu'on peut considérer comme existant dans l'acétone qui en serait un hydrate $\left.\begin{matrix}(C_3H_5)' \\ H\end{matrix}\right\} O$. On pourrait appeler *mésitylyle* le radical monatomique C_9H_{11} correspondant au mésytylène; mais, pour mieux encore éviter la confusion, je préfère désigner les produits de la condensation C_9 sous le nom générique qu'indique le type auquel ils appartiennent, en ajoutant à la suite l'adjectif *mésitylénique*.

Le chlorure du sulfophényloïde-mésitylénique, ou *chlorure mésitylène-sulfureux* $\left.\begin{matrix}(C_9H_{11}SO_2)' \\ Cl\end{matrix}\right\}$, étant hydrogéné par mélange de Zn et de SO_4H_2, donne [1] le *mercaptan mésitylénique* $\left.\begin{matrix}(C_9H_{11})' \\ H\end{matrix}\right\} S$ (qu'on pourrait appeler *sulf-hydrate de mésitylyle*, ou *sulfhydrate de sulfure de mésitylyle*). M. Holtmeyer décrit ce composé et quelques-unes de ses combinaisons métalliques. Dissous dans l'alcool, il se change, par la soude, en bisulfure de mésitylyle $(C_9H_{11})_2S_2$.

MM. Fittig et de Furtenbach (*B.*, juill. 68, p. 40) ont publié, sur les produits d'oxydation du mésitylène, un Mémoire faisant suite à celui qu'avait présenté l'an dernier sur le même sujet le premier de ces auteurs (*B.*, 2e sem. 67, p. 49).

Si l'on fait bouillir longtemps, sous un réfrigérant ascendant, du mésitylène avec de l'acide nitrique étendu, on obtient l'acide normal monatomique à 2 O de la famille, l'*acide mésitylénique* $C_9H_{10}O_2$; il se forme en même temps des corps nitrés, mais on en débarrasse le produit principal en opérant chez eux une

[1] M. Holtmeyer, *B.*, juill. 68, p. 38.

substitution inverse à l'aide de l'H produit par mélange de Zn et de Cl H. [1]

— L'oxydation chrômique de l'acide mésitylénique donne de l'acide acétique, et, avec lui, de l'*acide trimésique* $C_9 H_6 O_6$:

$$C_9 H_{10} O_2 + 6 O = C_9 H_6 O_6 + 2 H_2 O.$$

Cet acide est tribasique, et les auteurs en ont étudié divers sels. Sa formation semble indiquer que le mésitylène renferme trois groupes méthyliques adhérents à un résidu benzénique triatomique :

$$\underbrace{C_6 H_3 (CO.OH)'_3}_{\text{Ac. trimésique.}}, \quad \text{d'où} \quad \underbrace{C_6 H_3 (CH_3)'_3}_{\text{Mésitylène.}}.$$

Cette opinion est confirmée par la production de CO_2 et de benzine, lorsqu'on chauffe une molécule trimésique avec un excès de chaux :

$$C_6 H_3 (CO_2 H)'_3 + 3 Ca O = 3 CO_3 Ca + C_6 H_6.$$

Cette production de benzine par un corps dérivé de l'acétone, est encore intéressante par cette deuxième raison qu'elle représente un nouveau moyen de passer de la Série grasse à la Série aromatique.

— En même temps que l'acide trimésique, on trouve, dans les produits d'oxydation chrômique de l'acide mésitylénique, l'*acide mésidique* $C_9 H_8 O_4$, intermédiaire par sa dose d'O entre les acides mésitylénique et trimésique, bibasique, ainsi qu'il

[1] MM. Fittig et Brueckner (*B.*, nov. 68, p. 416) ont étudié les dérivés de l'acide mésitylénique : 1° *divers mésitylénates;* 2° l'*éther mésitylénique* $C_9 \overline{H_9 (C_2 H_5)'} O_2$; 3° l'*amide mésitylénique* $A \left\{ \begin{matrix} (C_9 H_9 O)' \\ H_2 \end{matrix} \right.$ ou *mésitylénamide,* obtenue par la réaction de l'ammoniaque sur le chlorure de radical-d'acide que donne l'action de $P Cl_5$ sur l'acide mésitylénique ; 4° l'*acide nitromésitylénique,* produit secondaire de la préparation de l'acide mésitylénique ; 5° les *nitromésitylénates* métalliques ou d'éthyle $C_9 \overline{H_8 (AO_2)'} \triangle O_2$; 6° l'*acide amidomésitylénique* $C_9 \overline{H_9 (AH_2)'} O_2$ obtenu, à l'état de chlorhydrate que la simple ébullition dans l'eau dédouble, par Sn + Cl H agissant sur l'acide nitré.

convient à un acide de cette formule. Mais les auteurs croient que cet acide mésidique, rencontré là, avait une origine antérieure, — qu'il s'était fait, en même temps que l'acide mésitylénique, par l'oxydation nitrique du mésitylène. Cet acide, comme le mésitylénique, donne de l'acide trimésique par $Cr\,O_3$, mais moins facilement (sans doute parce qu'il est moins soluble), et c'est pour cela qu'on le rencontre à côté de son dérivé. MM. Fittig et de Furtenbach ont étudié plusieurs mésidates.

L'acide mésidique est isomère des acides caféique, insolinique et isuvitique; mais, à un caractère près que les auteurs expliquent par la possibilité d'un *lapsus,* il est identique avec l'*acide uvitique,* obtenu par M. Finck par l'action de la baryte sur l'acide pyruvique. Du reste, l'identité des dérivés n'a rien d'étonnant quand on considère la similitude suivante de constitution des deux générateurs :

$$\underbrace{\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array}}_{\text{Acétone.}} , \qquad \underbrace{\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CO.OH \end{array}}_{\text{Ac. pyruvique.}} .$$

L'identité de l'acide uvitique avec l'acide mésidique a été confirmée par M. Baeyer (*B.,* août 68, p. 132), qui a pu, avec le premier de ces acides tout aussi bien qu'on le fait avec le second, obtenir, par oxydation, de l'acide trimésique.

Art. 2. — Famille cinnamique, ou Composés aromatiques incomplets.

§ Ier. — L'acide cinnamique a pour hydrocarbure dérivé le styrol ou cinnamène $C_8\,H_8$ qui est à lui ce que la benzine $C_6\,H_6$ est à l'acide benzoïque $C_7\,H_6\,O_2$. Les deux carbures diffèrent par CO_2 de leur acide générateur : aussi, par CO_2 et Na agissant sur bromostyrol, M. Swarts (*B.,* VIII, 112) a-t-il obtenu l'acide cinnamique; — comme on obtient un acide $C_n\,H_{2n}\,O_2$ par CO_2 agissant sur le radical organo-sodique de la famille immédiatement inférieure.

Or le styrol, styrolène ou cinnamène, $C_8 H_8$, est de l'éthyl-phénylène ou de la vinyl-benzine $C_6 H_5, C_2 H_3$; on peut donc envisager l'acide cinnamique comme de l'*acide phényl-acrylique* $C_3 \overline{H_3 (C_6 H_5)'} O_2$.

Un acide de la composition du cinnamique a été préparé par M. Bertagnini en additionnant, par une réaction croisée, les deux radicaux acétyle (C_2) et benzoyle (C_7) :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C_7 H_5 O)' \\ H\end{matrix}\right\}}_{\text{Essence d'amandes amères.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}Cl \\ (C_2 H_3 O)'\end{matrix}\right\}}_{\text{Chlorure d'acétyle.}} = \left.\begin{matrix}Cl \\ H\end{matrix}\right\} + \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_7 H_5 O)' \\ (C_2 H_3 O)'\end{matrix}\right\}}_{= C_9 \overline{H_7} HO_2}.$$

Mais M. Kraut (*B.*, nov. 68, p. 420) a préparé un isomère de l'acide cinnamique, l'*acide atropique,* par l'action de la baryte sur l'atropine. Lequel des deux acides obtient-on par le procédé Bertagnini? M. Kraut s'est assuré que c'est l'acide cinnamique lui-même.

M. Erlenmeyer ([1]) a préparé l'acide relativement saturé correspondant à l'acide cinnamique : c'est l'*acide hydrocinnamique,* un des acides $C_9 H_{10} O_2$, acide qu'on peut appeler *phénylpropionique.*

M. Schmitt (*B.*, VIII, 122) a obtenu, par addition, le *bibrômure d'acide cinnamique* $C_9 H_8 Br_2 O_2$, qui ([2]), par l'action de l'eau bouillante $H_2 O$, perd 1 Br en le remplaçant par un oxhydryle et donnant par conséquent l'*acide phényl-brômolactique* $C_9 \overline{H_9 Br} O_3 = C_3 \overline{H_4 (C_6 H_5)' Br} O_3$. Celui-ci : 1° débrômé et sodé par $Hg Na_2$, puis libéré de son état de sel sodique par un autre acide, devient *acide phényl-lactique* $C_9 H_{10} O_3 = C_3 \overline{H_5 (C_6 H_5)'} O_3$; 2° débrômhydré par $K_2 O$ alcoolique, devient *acide phényloxyacrylique* $C_9 H_8 O_3$ *ou oxycinnamique;* 3° débrômé

([1]) M. Popoff, par la réaction hydrogénante (de IH), a préparé aussi cet hydrure d'acide cinnamique. (*B.*, août 68, p. 140.)

([2]) La réaction que nous allons indiquer est de M. Erlenmeyer. Nous y reviendrons § II du présent article.

et oxydé à la fois par AO_3 Ag, devient *acide phénylbioxypropionique ou biox-hydrocinnamique* $C_9 H_{10} O_4$.

M. Glaser a montré que l'acide phényl-brômolactique, père des trois acides dont il vient d'être question, peut être obtenu aussi (*B.*, VIII, 114) par fixation directe de l'acide hypobrômeux sur l'acide cinnamique ou phényl-acrylique :

$$Br\,OH + C_3 \overline{H_3 (C_6 H_5)'} O_2 = C_3 \overline{H_4 (C_6 H_5)' Br} O_3.$$

Toutefois, cette opération par addition ne réussit pas aussi bien que la décomposition du bibrômure d'acide cinnamique par l'eau bouillante : il se forme des résines qui gênent la réaction [1]. Mais on prépare l'*acide phényl-chloro-lactique* par un procédé qui revient presque à la combinaison directe et qui marche très bien : on fait, à l'ombre et dans un endroit froid, passer du Cl, provenant d'un poids calculé de $Mn O_2$, dans une solution aqueuse d'acide cinnamique et de $CO_3 Na_2$ dont le CO_2 se dégage ; on a ainsi du sel marin, et du phényl-chlorolactate de soude dont Cl H libère l'acide, lequel, soluble, est repris par l'éther.

M. Glaser a étudié (*B.*, août 68, p. 139 à 142) les acides phényl-lactique et phényl-oxyacrylique. Il a préparé leurs sels, leurs éthers, leurs dérivés chloroïdés.

Ils sont tous les deux monobasiques. Mais l'acide phényl-lactique doit, en outre, offrir de l'H typique, c'est à dire un oxhydryle facilement remplaçable par Xλ si l'on fait agir sur lui un XλH : M. Glaser a obtenu, en effet, par simple mélange à froid de solutions concentrées d'un acide XλH et d'acide phényl-lactique (ou phényloxypropionique), des acides *phényl-chloroïdo-propioniques* $C_9 \overline{H_9 X\lambda} O_2$. Il y a perte en O par suite de l'élimination d'une molécule d'eau :

[1] *B.*, août 68, p. 138. Il se forme en même temps un corps qui a paru avoir la composition du brômostyrol. Nous y reviendrons § II du présent article.

$$C_9 H_{10} O_3 + X\lambda H = H_2 O + C_9 \overline{H_9 X\lambda} O_2. \text{ — (1)}$$

Si l'on chauffe et si l'on diminue le menstrue-eau en faisant dissoudre directement l'acide phényl-lactique dans le XλH concentré, on fait intervenir une deuxième molécule d'hydracide, et par là on fixe une deuxième molécule de chloroïde; mais, cette fois-ci, il y a simple substitution sans désoxydation :

$$C_9 \overline{H_9 X\lambda} O_2 + X\lambda H = H_2 + C_9 \overline{H_8 X\lambda_2} O_2.$$

Il y a identité entre l'***acide phénylbibrômopropionique*** ainsi préparé et le ***bibrômure d'acide cinnamique*** (ou phényl-acrylique) obtenu par addition.

§ II. — Nous avons dit en note, en parlant de la préparation de l'acide phényl-brômolactique par Br OH et acide cinnamique, que nous reviendrions sur le corps congénère paraissant avoir la composition du brômostyrol. Nous avons dit aussi en note, en parlant de la préparation-Erlenmeyer du même acide (par action de l'eau bouillante sur le bibrômure d'acide cinnamique), que nous reviendrions sur cette préparation. Nous remplissons ici ce double engagement en signalant aussi, comme corps concomitant, lorsqu'on pratique ce dernier procédé, le produit qui paraît avoir la composition $C_8 \overline{H_7 Br}$ du monobrômostyrol.

Est-ce bien à ce corps, à un de ses isomères ou à un corps

(1) Cette production d'acides phénylpropioniques chloroïdés avec l'acide phényl-lactique est parallèle à la production d'acides chloroïdo-propioniques avec l'acide lactique traité par XλH : cette réaction est une méthode générale, trouvée par M. Kékulé, pour passer d'un acide $C_n H_{2n} O_3$ à un acide (chloroïdé) $C_n H_{2n} O_2$. Son application dans l'espèce porte à faire considérer l'acide phényllactique comme le deuxième terme de la *Série phénylglycolique*. Mais il manque à cette opinion, pour qu'elle soit entièrement justifiée, la possibilité d'appliquer la réaction-Heintz à l'acide phényl-chloroïdo-propionique (*B.*, sept. et oct. 68, p. 285) : la potasse alcoolique n'agit pas comme alcool potassé sur cet acide; elle agit en le déchloroïdhydrant et fournit conséquemment l'acide phényl-acrylique (cinnamique).

d'une autre formule, qu'on a affaire ici? M. Glaser (*B.*, sept. et oct. 68, p. 283) a préparé le vrai monobrômostyrol par une demi-action de la potasse sur le bibrômure de styrolène $C_8 H_8 Br_2$; il a comparé les deux produits, et il a trouvé des différences. En essayant notamment, sur le corps à l'étude, la réaction-Swarts (par $CO_2 + Na$), il a obtenu, au lieu de l'acide cinnamique $C_9 H_8 O_2$, l'acide du degré inférieur d'hydrogénation $C_9 H_6 O_2$, ce qui le porte à penser qu'on a accordé 2 H de trop au prétendu brômostyrol, qui doit être simplement $C_8 H_5 Br$, c'est à dire l'état monobrômé d'un hydro-carbure non encore obtenu, mais qui serait l'*acétényl-benzol* $C_6 H_5 (C_2 H)'$ (1).

Quoi qu'il en soit, M. Glaser a étudié le nouvel *acide* $C_9 H_6 O_2$, qui n'a pas de correspondant connu dans la famille propylique, mais auquel il a toutefois donné le nom de *phénylpropiolique*. L'étude de ses sels a montré la monatomicité de cet acide. Sa formule a été justifiée par ce fait qu'on peut l'obtenir aussi par élimination de Br H (2) du sein de l'acide α brômocinnamique (3).

Traité par l'amalgame de sodium (qui agit sur lui énergiquement), le nouvel acide s'hydrogène largement et, enjambant l'état cinnamique, se transforme d'emblée en acide relativement saturé (acide hydrocinnamique ou phénylpropionique).

Voici les formules rationnelles comparées de l'acide cinnamique et de ses deux acolytes supérieur et inférieur en hydrogène :

(1) Dans ce cas, il est probable (et ce serait à rechercher) que de l'acide formique doit se produire ici, en vertu de l'égalité suivante, dans l'action de l'eau bouillante sur le bibrômure d'acide cinnamique :

$$\underbrace{2\, C_9 H_8 Br_2 O_2}_{\text{Ac. phénylbibrômopropionique.}} + H_2 O = \underbrace{C_9 H_9 Br O_3}_{\text{Ac. phénylbrômolactique.}} + \underbrace{C_8 H_5 Br}_{\text{Brôm-acétylène-benzine.}} + 2\, Br H + \underbrace{CH_2 O_2}_{\text{Acide formique.}}.$$

(2) Opérée, comme à l'ordinaire, par potasse alcoolique, bouillante au besoin.

(3) M. Glaser a démontré l'an dernier (*B.*, VIII, 113) que le bibrômure d'acide cinnamique, à moitié débrômhydré par potasse alcoolique, donne deux acides monobrômocinnamiques isomères, différemment solubles : le premier qui se précipite est l'acide α; l'autre est l'acide β.

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5 & C_6H_5 & C_6H_5 \\ | & | & | \\ CH_2 & CH & C \\ | & \| & ||| \\ CH_2 & CH & C \\ | & | & | \\ CO.OH & CO.OH & CO.OH \end{array}$$

Acide phénylpropionique ou hydrocinnamique. — Acide cinnamique ou phénylacrylique. — Acide phénylpropiolique.

§ III. — M. Glaser rappelle (*C.-r.*, 2 nov. 68, p. 907) qu'il résulte des travaux de MM. Berthelot et autres chimistes que les trois carbures de la condensation C_2 sont :

$$\begin{array}{ccc} CH_3 & CH_2 & CH \\ | & \| & ||| \\ CH_3 & CH_2 & CH \end{array}$$

Éthane (hydrure d'éthyle). — Éthylène (hydrure d'éthényle). — Acétylène (hydrure d'acétényle).

Mêmes relations entre les trois acides suivants :

$$\begin{array}{ccc} CH_2.\ C_6H_5 & CH.\ C_6H_5 & C.\ C_6H_5 \\ | & \| & ||| \\ CH_2.\ CO_2H & CH.\ CO_2H & C.\ CO_2H \end{array}$$

Ac. phénylpropionique (hydrocinnamique). — Ac. phénylacrylique (cinnamique). — Ac. phénylpropiolique.

Différences de stabilité : le premier, chauffé avec eau à 260°, reste inaltéré ; le second commence à se décomposer vers 200° ; le troisième acide, par eau à 120°, se dédouble déjà en CO_2 et hydrocarbure :

$$\begin{array}{c} C.\ C_6H_5 \\ ||| \\ C.\ CO_2H \end{array} = \begin{array}{c} C.\ C_6H_5 \\ ||| \\ C.\ H \end{array} + CO_2.$$

Acide phénylpropiolique. — Acétényibenzine (acétylène phénylé).

Le sel de BaO vaut encore mieux que l'acide libre pour la préparation de cet hydrocarbure par combustion interne de l'acide phénylpropiolique.

Si les comparaisons ci-dessus sont vraies, M. Berthelot ayant prouvé que le styrol est de l'éthénylbenzine, on doit pouvoir avoir l'acéténylbenzine avec le styrol, comme M. Sawitsch a eu l'acétylène avec l'éthylène. En effet, le styrol, bibrômé, puis

débromhydré par potasse alcoolique, donne de l'acéténylbenzine. De plus (nouvelle justification des formules ci-dessus) l'acéténylbenzine donne dans les solutions métalliques (de Cu, d'Ag) des précipités analogues à ceux que fournissent l'acétylène et ses homologues, mais pas explosibles.

Autres caractères du nouvel hydrocarbure, qu'on peut appeler aussi *phénylacétylène.*

M. Glaser, en terminant son Mémoire, prévoit que le nouveau carbure pourra être produit par les mêmes méthodes de synthèse que M. Berthelot a appliquées à la reproduction des dérivés de la benzine, et pense qu'on trouvera ce carbure dans le goudron de houille.

La première de ces deux prévisions a été justifiée dès la séance suivante de l'Institut : M. Berthelot (*C.-r.,* 9 nov. 68, p. 952), mieux outillé que personne pour l'étude des carbures d'H à laquelle il se consacre depuis plusieurs années, a pu, profitant des caractères distinctifs signalés par M. Glaser pour son carbure, reconnaître celui-ci dans tous ceux de ses échantillons de styrol qui avaient été obtenus ou éprouvés par une température rouge.

Mais la seconde des deux prévisions n'a pas été confirmée, au moins par l'examen des huiles de houille que M. Berthelot avait dans son laboratoire : toutefois, ce savant pense qu'une nouvelle recherche, entreprise dans ce but spécial, aurait plus de chances de succès.

Aux deux procédés de préparation de l'acéténylbenzine, M. Friedel (*C.-r.,* 14 déc. 68, p. 1192) a ajouté le procédé qu'il a trouvé depuis être général et que nous avons mentionné dans le chapitre II du livre I.

M. Friedel (*C.-r.,* 14 déc. 68, p. 1192) a montré que le méthylbenzoylal (acétone mixte), par $P\,Cl_5$, donne deux chlorures comme toute acétone : un bi, un monochloré. Le bi, par potasse alcoolique, donne le mono : d'ailleurs, le chlorure (propylène chloré) dérivé de l'acétone ordinaire, étant traité par l'éthylate de soude, lui a donné l'allylène $C_6\,H_4$. Il était donc

naturel de penser que les deux chlorures [1] dérivés du méthylbenzoylal $C_6H_5 - CO - CH_3$ donneraient l'acéténylbenzine par potasse alcoolique. C'est, en effet, ce qui est advenu.

§ IV. — De même qu'il existe un acide thiobenzoïque $\left.\begin{matrix}(C_7H_5O)' \\ H\end{matrix}\right\} S$, il existe un *acide thiocinnamique* $\left.\begin{matrix}(C_9H_7O)' \\ H\end{matrix}\right\} S$. Parmi les divers procédés de préparation du premier, nous avons signalé celui de M. Tüttscheff, consistant à faire d'abord l'éther de l'acide par le chlorure de son radical agissant sur le mercaptide de plomb et à saponifier ensuite cet éther par le sulf-hydrate de potasse : une réaction tout à fait parallèle, opérée avec le chlorure de cinnamyle $(C_9H_7O)'Cl$, donne le thiocinnamate de potasse dont ClH libère ensuite l'acide [2].

§ V. — Le baume du Pérou, on le sait, contient une substance liquide (cinnaméine et une substance cristallisée (métacinnaméine) qu'on obtient par une longue action du froid sur la première. Pour les uns, ces deux corps ont la même composition et sont identiques avec la styracine ou cinnamate de cinnamyle; pour les autres, ces deux corps, ou l'un d'eux au moins, sont du cinnamate de benzyle.

Pour décider la question de la constitution de ces deux corps, M. Grimaux a préparé (*C.-r.*, 23 nov. 68, p. 1049) le cinnamate de benzyle pur par double décomposition entre le cinnamate de soude et le chlorure de benzyle : ne pas trop prolonger l'ébullition, qui a lieu au sein de l'alcool, car une certaine quantité de l'éther formé s'analyserait. Il a décrit cet éther, dont l'analyse s'accorde plus que celle de la styracine avec l'analyse que M. Frémy a faite de la métacinnaméine.

On peut donc penser d'après cela que la métacinnaméine est du cinnamate de benzyle. L'auteur ne s'est pas encore prononcé sur le compte de la cinnaméine.

[1] $C_6H_5 - CCl_2 - CH_3$ et $C_6H_5 - CCl = CH_2$.
[2] MM. Engelhardt, Latschinoff et Malyscheff (*B.*, déc. 68, p. 473).

CHAPITRE XI.

CONDENSATION C_{10}.

ART. 1er. — Famille caprique ou rutique, ou Composés de la Série grasse.

§ Ier. — *Oléfine.* — M. Walz (*B.*, sept. et oct. 68, p. 265) a commencé une étude des dérivés du *diamylène*. Il a obtenu le *brômure de bromodiamylène* $C_{10}H_{19}Br_3$. Par oxydation chrômique, le diamylène a donné de l'acide acétique et un autre acide (oléagineux), une huile verte complexe oxygénée non acide, et un goudron-résidu paraissant renfermer un acide $C_7H_{14}O_2$.

§ II. — *Carbures gras incomplets de premier et de second ordre.* — Par hydrogénation iodhydrique du camphre, M. Weyl (*B.*, déc. 68, p. 473) a obtenu un carbure de la condensation C_9 — (C_9H_{16}) —, et 2 de la condensation C_{10}— ($C_{10}H_{18}$ et $C_{10}H_{20}$). Ce dernier ne se combine pas au Br; mais les deux autres fixent ce métalloïde sans dégager BrH. Par oxydation, $C_{10}H_{18}$ donne quatre acides, dont deux ont été reconnus pour être les acides acétique et uvitique. — Par hydrogénation semblable (c'est à dire faite encore par IH), l'acide camphorique donne surtout un carbure C_9H_{18}; et l'essence de térébenthine, le carbure qui lui est immédiatement supérieur en hydrogène, $C_{10}H_{18}$.

ART. 2. — Térébenthènes et Camphols, ou Composés de la Série intermédiaire.

§ Ier. — Dans une des séances de mai 1868 de l'Académie des Sciences de Vienne, M. Bauër (*Journal l'Institut,* 68, p. 352) a déposé un paquet cacheté pour conserver la priorité de ses recherches sur la *formation de l'huile de térébenthine par l'action du rutilène sur l'amylène.*

§ II. — M. Wheeler (*B.*, sept. et oct. 68, p. 288), par l'action de Cl OH aqueux sur l'essence de térébenthine, a obtenu, avec deux autres produits qui sont probablement de l'essence bi et de l'essence trichlorée, un corps $C_{10} H_{18} Cl_2 O_2$, qu'il appelle *dichlorhydrine de l'essence de térébenthine* sans doute parce qu'il résulte de l'addition de 2 ClOH à $C_{10} H_{16}$ (comme la monochlorhydrine du glycol $C_2 H_5 ClO$ résulte de l'addition d'un ClOH à l'éthylène $C_2 H_4$).

§ III. — M. Fluckiger (*Revue Nicklès,* 68, p. 8), considérant que les Européens ne savent pas encore distinguer très bien, comme le font les Chinois, le camphre de Bornéo (Diptérocarpées) du camphre ordinaire (Laurinées), rappelle, entre autres caractères physiques distinctifs, que le camphol est un peu plus lourd que l'eau alors que l'aldéhyde flotte sur elle, que le camphol ne possède pas le mouvement gyratoire que présente l'aldéhyde camphorique, etc.

§ IV. — M. Wheeler (*B.*, sept. et oct. 68, p. 288), par l'action de Cl OH aqueux sur le camphre, a obtenu le *chlorocamphre* $C_{10} \overline{H_{15} Cl} O$ ou camphre monochloré, qu'on ne connaissait pas encore, le produit obtenu par M. Clauss (à l'aide de Cl passant dans camphre dissous dans $P Cl_3$) étant du camphre hexachloré $C_{10} \overline{H_{10} Cl_6} O$. Description de ce chlorocamphre.

Ce produit chloré, traité par potasse alcoolique, donne deux, peut-être trois dérivés dépourvus de chlore; mais l'auteur n'en a encore isolé qu'un, l'*oxycamphre* $C_{10} H_{16} O_2$, à odeur et saveur camphrées, isomère avec l'*acide camphique* obtenu par M. Berthelot (en même temps que du bornéol) par l'action de la potasse alcoolique sur le camphre. La production de cet oxycamphre répond à une action de la potasse intervenant comme HOK :

$$\underbrace{C_{10} \overline{H_{15} Cl} O}_{\text{Chlorocamphre.}} + HOK = Cl K + \underbrace{C_{10} H_{16} O_2}_{\text{Oxycamphre.}}$$

§ V. — On sait que le camphorate de potasse, soumis à la distillation sèche, produit de la phorone par combustion interne :

$$\underbrace{C_{10}\overline{H_{14}K_2}O_4}_{\text{Camphorate.}} = \underbrace{CK_2O_3}_{\text{Carbonate.}} + \underbrace{C_9H_{14}O}_{\text{Phorone.}}$$

Mais l'acide camphorique donne des produits bien différents en nature et en nombre, si on le traite par un excès de potasse en fusion : MM. Hlasiwetz et Grabowski (*B.*, sept. et oct. 68, p. 289) ont constaté dans cette réaction la formation de plusieurs acides gras (butyrique, valérique), celle d'un *acide pimélique* $C_7H_{12}O_4$, celle d'un *acide oxycamphorique* $C_{10}H_{16}O_5$.

§ VI. — MM. Fittig, Köbrich et Jilke (*Ann. ch. et ph.*, août 68, p. 470) ont étudié à fond la décomposition du camphre par $ZnCl_2$ fondu. Cette décomposition est remarquable en ce qu'elle fournit presque exclusivement des homologues de la benzine. Elle fournit même un homologue supérieur nouveau, de la condensation C_{11}, faisant immédiatement suite à ceux que l'on connaît, et que les auteurs nomment *laurène* ou *laurol* puisqu'il vient d'un laurier (voir condensation C_{11}). Les autres C_nH_{2n-6} sont identiques à ceux du goudron de houille.

§ VII. — M. Baubigny a observé [1] que, lorsqu'on traite, à 90° ou 100°, une solution de camphre dans du toluène par du Na, on fait du camphre sodé et du bornéol sodé :

$$\underbrace{2\,C_{10}H_{16}O}_{\text{Camphre.}} + 2\,Na = \underbrace{C_{10}\overline{H_{15}Na}O}_{\text{Camphre sodé.}} + \underbrace{C_{10}\overline{H_{17}Na}O}_{\text{Bornéol sodé.}}$$

Les produits ci-dessus, selon MM. Hlasiwetz et Malin, ne correspondraient qu'à une première phase de la réaction du Na

[1] *B.*, août 68 : lire d'abord le Mémoire de M. Malin, p. 149 et 150, puis la note de M. Baubigny, p. 110 à 113. Sept.-oct. 68, p. 210.

sur le camphre : il y aurait un second temps caractérisé par la production de l'acide campholique selon la réaction suivante :

$$\underbrace{2\,C_{10}H_{16}O}_{\text{Camphre.}} = \underbrace{C_{10}H_{18}O_2}_{\text{Campholate.}} + \underbrace{C_{10}H_{14}.}_{\text{Cymène.}}$$

Mais M. Baubigny, après expériences, nie cette seconde phase, et M. Malin, qui l'a signalée, n'a pas pu constater la production simultanée du cymol, qui est pourtant un phénomène corrélatif nécessaire. Le deuxième temps de la réaction n'est donc encore rien moins que démontré.

— Avec le camphre et le bornéol sodés, M. Baubigny a pu, par double décomposition avec des chloroïdures alcooliques ou acides, obtenir du camphre et du bornéol éthylés, méthylés, amylés, — du bornéol acétylé, — mais pas de camphre acétylé (composé que déjà M. Berthelot avait vainement essayé de préparer).

De même que, par Na sur camphre seul, on a à la fois camphre sodé et bornéol sodé, — de même, par chloroïdure d'éthyle sur camphre sodé seul, on a à la fois camphre éthylé et bornéol éthylé.

Différence entre les bornéols (simple, éthylé, méthylé) et les camphres (simple, éthylé, méthylé) : à froid, par AO_8H fumant, les premiers sont attaqués avec dégagement de chaleur et de vapeurs nitreuses, — les seconds se dissolvent parfois, mais ne subissent pas d'attaque chimique.

Différence entre le camphre et le bornéol simple, d'une part, et leurs dérivés éthylés, méthylés, de l'autre : à froid, par PCl_5, les premiers sont attaqués en donnant $C_{10}H_{15}Cl$, $C_{10}H_{17}Cl$, — les seconds ne le sont pas (ne le sont qu'à chaud et avec dislocation, c'est à dire formation de deux chlorures).

— M. Baubigny a fait agir les chloroïdures de radicaux diatomiques sur le mélange de camphre et de bornéol sodés : il s'est dégagé de l'acétylène, il s'est régénéré séparément du camphre et du bornéol, — mais il ne s'est pas fait, par l'entre-

mise de l'oléfine, de soudure de ces deux molécules en une seule.

§ VIII. — M. Baubigny (*B.*, sept. et oct. 68, p. 214 à 217) a fait agir, à 90 ou 100°, l'anhydride carbonique sur une solution toluénique de camphre et de bornéol sodés : il a obtenu, à l'état de sel de soude d'où Cl H l'a libéré, un acide monobasique $C_{11}H_{16}O_3$, qu'on peut considérer comme de l'acide carbonique CO_2 ajouté à du camphre $C_{10}H_{16}O$ et qui, en effet, se scinde ainsi quand on le chauffe; aussi l'auteur a-t-il appelé ce corps *acide camphocarbonique*. Le camphre sodé est donc, seul probablement, intervenu dans sa formation.

Cet acide, peu soluble dans l'eau, est purifié par l'éther, qui l'abandonne en cristaux magnifiques. Il est vraiment assez stable, en dehors d'une forte chaleur sèche, car son sel de potasse, bouilli avec excès de potasse, se conserve sans destruction (sans donner de camphre potassé et de carbonate de potasse).

ART. 3. — Famille cuminique, ou Composés de la Série aromatique normale.

Plusieurs produits, différant par leur origine, ont la formule des carbures relativement saturés $C_{10}H_{14}$.

Nous avons déjà signalé l'un d'eux, en parlant de la famille mésitylénique, comme produit, en même temps que le mésitylène C_9H_{12}, soit par l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'oxyde de mésityle $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\end{matrix}\right\}O$, soit par l'action de l'acide sulfurique un peu hydraté sur l'acétone.

MM. Fittig, Kœnig et Schœffer ont fait [1] du *propyltoluol* par le procédé d'obtention de la propylbenzine, et ils ont constaté l'identité de ce carbure avec le *cymol* ou cymène qui préexiste dans l'essence de cumin : même hydrate de sulfophé-

[1] *Bull. Soc. ch.*, juillet 68, p. 43.

nyloïde, mêmes dérivés toluique et téréphtalique par l'oxydation. Le même carbure, selon Gerhardt et M. Cahours, est contenu dans l'essence de camomille romaine; le même se trouve dans les produits de la décomposition du camphre par $Zn\,Cl_2$ fondu [1].

MM. Fittig et König [2] ont fait de la diéthylbenzine $C_6\,H_4 \left\{ \begin{matrix} C_2\,H_5 \\ C_2\,H_5 \end{matrix} \right.$ par un procédé que nous avons vu dans la première partie *(Hydrocarbures),* et ont constaté que ce carbure fournit : 1° par l'acide sulfurique fumant, l'*acide diéthylbenzolsulfurique* $\left. \begin{matrix} (C_{10}\,H_{13}\,SO_2)' \\ H \end{matrix} \right\} O$; 2° par $\frac{1}{2}$ oxydation (oxydation nitrique), un acide isomérique du xylylique $C_6\,H_4 \left\{ \begin{matrix} C_2\,H_5 \\ CO.\,OH \end{matrix} \right.$, dont ils ont étudié divers sels et qu'ils nomment *acide éthylbenzoïque;* 3° par entière oxydation (oxydation chrômique), l'acide téréphtalique $C_6\,H_4 \left\{ \begin{matrix} CO_2\,H \\ CO_2\,H \end{matrix} \right.$.

Ce carbure diffère donc du cymol, qui donne le même produit que lui par entière oxydation, mais qui fournit l'acide toluique $C_6\,H_4 \left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ CO.\,OH \end{matrix} \right.$ par oxydation incomplète; le groupe méthyle étant démontré dans le cymol par ce dernier dérivé, le cymol ne peut être que de la propylméthylbenzine $C_6\,H_4 \left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ C_3\,H_7 \end{matrix} \right.$.

ART. 4. — Famille naphtalique.

§ Ier. — M. Vohl (*B.*, mars 68, p. 233) appelle l'attention : sur les propriétés idio-électriques négatives de la *naphtaline;* sur sa faculté de dissoudre (quand elle est fondue) un air qui contient moitié de son volume d'O et qui, quand elle se solidifie, y produit des cavités en se dégageant (rochage); sur son aptitude à

(1) MM. Fittig, Köbrich et Jilke, *Ann. ch. et ph.*, août 68, p. 470.
(2) *Ann. ch. et ph.*, août 68, p. 465.

dissoudre des métalloïdes, divers composés minéraux et des produits organiques, notamment l'indigo (qui s'en dépose en aiguilles d'un rouge cuivré, isolables en dissolvant $C_{10}H_8$ dans l'alcool) ; enfin sur une réaction très sensible pour reconnaître $C_{10}H_8$.

§ II. — Par hydrogénation de la naphtaline à l'acide de IH PH_3, M. Baeyer (*B.*, nov. 68, p. 420) a obtenu le *bihydrure*, $C_{10}H_{12} = C_{10}H_8(H_2)(H_2)$, du type C_nH_{2n-8}.

§ III. — M. Lossen (*Revue Nicklès*, 68, p. 30) *a traité la naphtaline par les agents d'oxydation.*

Le permanganate de potasse l'a tranformée en acide phtalique.

Le bichrômate + SO_4H_2 avait donné à Laurent un acide nommé par lui *naphtésique*, et une matière colorante rouge, le *carminaphte* $C_9H_4O_4$. M. Lossen a constaté l'identité de l'acide naphtésique avec l'acide phtalique. Quant au carminaphte, que les teinturiers avaient vainement essayé de reproduire, c'est un acide faible, incristallisable. — Mêmes produits par $PbO_2 + SO_4H_2$.

$MnO_2 + SO_4H_2$ fournit, avec la naphtaline, beaucoup de CO_2, de l'acide phtalique, et en outre, par deux molécules de naphtaline se soudant en éliminant H_2O, du *dinaphtyle* $(C_{10}H_7)_2$. Ce carbure a été di et hexabrômé, tétranitré. L'auteur a essayé de l'obtenir par l'attaque sodique de la brômonaphtaline ; mais ce dinaphtyle n'est qu'isomérique avec celui obtenu par oxydation.

§ IV. — M. Martius (1), poursuivant d'anciennes recherches de MM. Perkin et Church et des recherches plus récentes de M. Chapman (2) sur l'action de l'acide azoteux sur la naphtylamine, est parvenu à préparer une très belle et très solide matière colorante jaune : le *dinitronaphtol ou alcool naphtalique*

(1) *B.*, mai 68, p. 408; juillet 68, p. 51.
(2) *Bull. Soc. ch.*, VII, 519 (1867).

dinitré, qu'on peut aussi appeler *acide dinitronaphtalique* [1] car le naphtol est un phénol.

Il obtient ce produit en ajoutant à une solution acide étendue de chlorhydrate de naphtylamine une solution étendue de nitrite de potasse, dont l'acide azoteux se dégage alors pour agir aussitôt sur le sel de naphtylamine et le transformer en sel de diazonaphtol :

$$\underbrace{Cl\,H\,C_{10}\,H_9\,A}_{\text{Chlorhydrate de naphtyliaque.}} + \underbrace{AHO_2}_{\text{Ac. azoteux.}} = 2\,H_2\,O + \underbrace{Cl\,H\,C_{10}\,\overline{H_6\,A_2}}_{\text{Chlorhydrate de diazonaphtol (2).}}$$

On ajoute alors de l'acide nitrique, et on fait bouillir. Le naphtol naissant

$$\underbrace{Cl\,H\,C_{10}\,\overline{H_6\,A_2}}_{\text{Chlorhydrate de diazonaphtol.}} + H_2\,O = Cl\,H + A_2 + \underbrace{C_{10}\,H_8\,O}_{\text{Naphtol.}}$$

est immédiatement transformé, par l'acide nitrique, en dinitronaphtol :

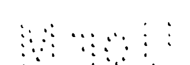
$$C_{10}\,H_8\,O + 2\,AHO_3 = 2\,H_2\,O + C_{10}\,\overline{H_6\,(AO_2)'_2}\,O.$$

Ce nouveau corps surnage la liqueur, formant à sa surface une masse spongieuse et cristalline, qu'on purifie en la changeant en sel ammoniacal par combinaison directe, filtrant la liqueur bouillante, précipitant alors le sel de celle-ci par solution concentrée de Cl Am (qui agit probablement par son avidité pour l'eau), et faisant recristalliser le précipité dans l'eau bouillante; après quoi, ClH remet en liberté l'acide de ce sel ammoniacal.

Cet acide est monobasique, cela va sans dire. Les dinitronaphtalates sont de couleur orange ou minium. L'auteur a préparé aussi l'éther dinitronaphtalique (aiguilles jaunes).

(1) Comme on appelle le phénol $C_6\,H_6\,O$ *acide phénique.*

(2) Il vaudrait mieux dire *diazonaphtaline,* au lieu de *diazonaphtol,* pour éviter toute confusion entre le naphtol-naphtaline $C_{10}\,H_8$ et le naphtol-alcool $C_{10}\,H_8\,O$.



Le *jaune de naphtaline du commerce* ou *jaune de Manchester* est du dinitronaphtalate de soude ou de chaux : ces deux sels sont jaune-orange.

§ V. — Faraday a constaté la formation de *deux acides monosulfonaphtaliques ou naphtaline-sulfoniques isomériques,* dans la dissolution de la naphtaline dans $SO_4 H_2$ concentré. M. Merz (*B.,* déc. 68, p. 474) a constaté la production simultanée d'*acide disulfonique* [1] et indiqué un moyen de séparer les trois corps. Il étudie ensuite, en eux-mêmes et dans leurs combinaisons, les deux acides monosulfoniques $C_{10} \overline{H_7 (HSO_3)'}$. L'*acide* β et ses sels (sels qui sont en général moins solubles) sont plus stables que l'*acide* α et ses sels (sels qui sont généralement plus solubles). L'acide α, par exemple, chauffé à 200° avec ClH concentré, se dédouble facilement en naphtaline et $SO_4 H_2$, tandis que l'acide β reste inaltéré dans ces conditions-là.

— MM. Otto et Möries (*B.*, déc. 68, p. 479) ont donné une réaction qui différencie les acides sulfonaphtaliques des acides benzolsulfonique et homologues : les premiers, par $HgNa_2$, sont transformés en naphtaline et acide sulfureux $\left.\begin{matrix}(C_{10}H_7SO_2)'\\ H\end{matrix}\right\} O + H_2 = H_2O + C_{10} H_8 + SO_2$, tandis que les seconds ne sont pas décomposés par ce réactif.

— M. Kimberly a préparé, il y a neuf ans, le *chlorure de sulfonaphtaline,* qui correspond aux chlorures des sulfophényloïdes. Une solution éthérée de ce chlorure, traitée par $HgNa_2$, donne l'*acide naphtaline-sulfinique* $C_{10} H_7 (HSO_2)'$ ou $\left.\begin{matrix}(C_{10} H_7 SO_2)'\\ H\end{matrix}\right\}$. L'H naissant transforme en *sulfonaphtol ou sulfhydrate de naphtyle* $\left.\begin{matrix}C_{10} H_7\\ H\end{matrix}\right\} S$ soit le chlorure, soit l'hydrure du sulfophényloïde naphtalique.

[1] C'est à cet acide disulfonique $C_{10} \overline{H_6 (HSO_3)'_2}$ que M. Wurtz (*C.-r.*, 68, 1er sem., 1086) attribue la production de l'oxynaphtol ou glycol naphtalique $C_{10} \overline{H_6 (OH)'_2}$ dans l'action de la potasse sur le produit du traitement de la naphtaline par $SO_4 H_2$.

— MM. Otto et Möries ont préparé l'*acide brômonaphtaline-sulfonique* $C_{10} H_6 Br (H SO_3)'$ en dissolvant la bromonaphtaline dans l'acide sulfurique de Nordhausen. Ils ont étudié les bromonaphtaline-sulfonates, le *chlorure de sulfobromonaphtaline* que donne l'un d'eux traité par PCl_5, l'*acide bromonaphtaline-sulfinique* que donne par $Hg Na_2$ le chlorure correspondant, l'*amide de ce dernier acide* que donne le même chlorure traité par l'ammoniaque.

§ VI. — MM. Otto et Möries (*B.*, déc. 68, p. 476) préparent le *mercure-naphtyle* par l'action de $Hg Na_2$ sur naphtaline brômée : $2 C_{10}H_7 Br + Hg Na_2 = (C_{10} H_7)'_2 Hg + 2 Br Na$. Description de ce radical organo-métallique : cristaux blancs, brillants, etc., décomposables par 2 IH en deux naphtalines et $Hg I_2$, se scindant par $AO_3 H$ en nitronaphtaline et azotate de mercure, par $SO_4 H_2$ en acide sulfonaphtalique et sulfate de mercure.

Le mercure-naphtyle, convenablement dissous, fixe 2 I, devenant *diiodure de mercure-naphtyle,* corps que les auteurs décrivent. 2 I de plus, changent ce diiodure de mercure-naphtyle en $Hg I_2$ et $2 C_{10} H_7 I$; dès que cette *iodonaphtaline* est faite, l'I cesse de se dissoudre sans coloration. Description de cette iodonaphtaline. — Br se comporte comme I vis à vis du mercure-naphtyle.

L'acide acétique cristallisable dissout fort bien à chaud le mercure-naphtyle, produisant naphtaline et *acétyle-mercuroxy-naphtyle* $Hg'' \left\{ \begin{matrix} (C_2 H_3 O)' \\ (OC_{10} H_7)' \end{matrix} \right.$. Description de ce dérivé. — Les acides formique, butyrique, concentrés, agissent de même.

§ VII. — M. Graëbe (*B.*, nov. 68, p. 421) a éclairci l'histoire de plusieurs dérivés de la naphtaline et ajouté un assez bon nombre de composés nouveaux à la famille naphtalique par l'exposé et par la poursuite d'un heureux parallélisme de réactions et de formules avec des produits de la famille phénique. La base de ce système repose sur l'existence d'un composé qui ne paraît pas avoir été isolé, mais dont plusieurs dérivés

sont connus : ce composé est la naphtoquinone, $C_{10} H_6 O_2$, qui serait à la naphtaline $C_{10} H_8$ ce que la quinone $C_6 H_4 O_2$ est à la benzine $C_6 H_6$ — (2 H de moins, 2 O de plus dans les deux cas).

Continuation du parallélisme :

On sait que le phénol $C_6 H_6 O$, traité par $Cl H + Cl O_3 K$, fournit du chloranile ou quinone perchlorée $C_6 Cl_4 O_2$.

Laurent a préparé la dichloronaphtoquinone $C_{10} \overline{H_4 Cl_2} O_2$ [1] et la perchloronaphtoquinone $C_{10} Cl_6 O_2$ [2] : M. Graëbe a reproduit la première en traitant par $Cl H + Cl O_3 K$ le jaune de Manchester [3], qui n'est qu'un dérivé nitré et métallique du naphtol $C_{10} H_8 O$.

Le chloranile, échangeant 2 Cl contre 2 OH, devient acide chloranilique $C_6 \overline{Cl_2 (OH)'_2} O_2$.

L'acide chloroxynaphtalique de Laurent est $C_{10} \overline{H_4 Cl (OH)'} O_2$, c'est à dire de la dichloronaphtoquinone ayant échangé 1 Cl contre 1 OH; l'acide perchloroxynaphtalique de Laurent est $C_{10} \overline{Cl_5 (OH)'} O_2$, c'est à dire de la perchloronaphtoquinone ayant échangé aussi un chlore contre un oxhydryle.

Nous avons vu plus haut (condensation C_6) que les agents réducteurs fixent 2 H sur le chloranile ou sur son dérivé l'acide chloranilique, donnant ainsi le chlorhydranile $C_6 Cl_4 H_2 O_2$ ou l'acide hydrochloranilique $C_6 Cl_2 H_4 O_4$.

Les agents réducteurs fixent 2 H sur la dichloronaphtoquinone ou sur son dérivé l'acide chloroxynaphtalique, donnant ainsi la *dichlorhydronaphtoquinone* $C_{10} Cl_2 H_6 O_2$ ou l'*acide hydrochloroxynaphtalique* $C_{10} Cl H_7 O_3$.

(1) Qu'on appelle aussi *chlorure de chloroxynaphtaline, oxyde de chloroxénaphtose.*

(2) Qu'on appelle encore *chlorure de perchloroxynaphtaline, oxyde de chloroxénaphtalise.*

(3) Dinitronaphtalate de soude ou de chaux, ou dinitronaphtol sodé ou calcique.

Par les oxydants, le chlorhydranile retourne à l'état de chloranile, et l'acide hydrochloranilique à l'état d'acide chloranilique.

Nous venons de passer du chlorhydranile au chloranile. Passons maintenant de l'acide chloranilique au chloranile : cela se fait (nous l'avons vu condensation C_6) par PCl_5.

La quinone fournit avec le sulfite de potasse des sulfacides particuliers.

La quinone, étant l'aldéhyde $\left.\begin{matrix}(C_6H_2O_2)''\\H_2\end{matrix}\right\}$ d'un acide bibasique (l'ac. quinoniquethéorique) $\left.\begin{matrix}(C_6H_2O_2)''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$, donnera, comme amide neutre, une diamide (la quinonamide théorique) $A_2\left\{\begin{matrix}(C_6H_2O_2)''\\H_4\end{matrix}\right.$ (1).

Par les oxydants, la dichlorhydronaphtoquinone retourne à l'état de dichloronaphtoquinone, et l'acide hydrochloroxynaphtalique à l'état d'acide chloroxynaphtalique.

Nous venons de passer de la dichlorhydronaphtoquinone à la dichloronaphtoquinone. Passons maintenant de l'acide chloroxynaphtalique à la dichloronaphtoquinone : cela se fait par PCl_5 : $C_{10}H_4ClKO_3 + PCl_5 =$ $= ClK + POCl_3 + C_{10}H_4Cl_2O_2$; mais un excès de PCl_5 donne la quintichloronaphtaline.

La dichloronaphtoquinone fournit avec le sulfite de potasse des sulfacides analogues.

La naphtoquinone, étant l'aldéhyde $\left.\begin{matrix}(C_{10}H_5O_2)'\\H\end{matrix}\right\}$ d'un acide monatomique (l'acide oxynaphtalique $\left.\begin{matrix}(C_{10}H_5O_2)'\\H\end{matrix}\right\}O$) (2), donnera, comme amide neutre, une monamide (l'amidonaphtoquinone) $A\left\{\begin{matrix}(C_{10}H_5O_2)'\\H_2\end{matrix}\right.$ (2).

(1) Si la quinonamide $\overline{C_6H_2(AH_2)'_2}O_2$ n'est pas connue, on a isolé la chloroquinonamide $\overline{C_6Cl_2(AH_2)'_2}O_2$.

(2) Ces deux produits sont probablement les composés préparés par

Nous pouvons résumer le parallélisme des faits précédents par le parallélisme des deux séries isologues :

Benzine $C_6 H_6$.	Naphtaline $C_{10} H_8$.
Quinone $C_6 H_4 O_2$.	Naphtoquinone $C_{10} H_6 O_2$.
Chloranile (perchloroquinone) $C_6 Cl_4 O_2$.	Dichloronaphtoquinone $C_{10} \overline{H_4 Cl_2} O_2$.
	Perchloronaphtoquinone $C_{10} Cl_6 O_2$.
Ac. chloranilique $C_6 H_2 Cl_2 O_4$.	Ac. chloroxynaphtalique $C_{10} H_5 Cl O_3$.
	Ac. perchloroxynaphtalique $C_{10} \overline{H Cl_5} O_3$.
Chlorhydranile $C_6 H_2 Cl_4 O_2$.	Dichlorhydronaphtoquinone $C_{10} H_6 Cl_2 O_2$.
Ac. hydrochloranilique $C_6 H_4 Cl_2 O_4$.	Ac. hydrochloroxynaphtalique $C_{10} H_7 Cl O_3$.
Dichlordiamidoquinone $C_6 \overline{Cl_2 (AH_2)'_2} O_2$.	Amidonaphtoquinone $C_{10} \overline{H_5 (AH_2)'} O_2$.

— On sait que la benzine est, selon M. Kékulé,

$$\begin{array}{ccc} & H & \\ & C & \\ HC & & CH \\ | & & \| \\ HC & & CH \\ & C & \\ & H & \end{array},$$

ce qui est parfaitement d'accord : 1° avec sa nature de *triacétylène* (M. Berthelot), car l'acétylène (carbure fonctionnant plutôt comme diatomique que comme tétratomique) est $\begin{array}{c} CH \\ \| \\ CH \end{array}$; 2° avec son état de carbure relativement saturé. Dans

MM. Martius et Griess avec le dinitronaphtol et dont il est question p. 389 du t. V du *B.*, ann. 66.

cette théorie, la quinone est (M. Graëbe)

```
      H
      C
  HC//  \C—O
   |     ||  | .
  HC     C—O
    \\C /
      H
```

M. Erlenmeyer pense que la naphtaline renferme un double groupe benzine ayant deux atomes de C communs, ce qui est d'accord avec sa nature de diacétylophénylène (M. Berthelot) :

```
       H     H
       C     C
  HC//   \C/   \\CH
   |      ||     |  .
  HC      C      CH
    \\C /   \C//
      H      H
```

Dans cette opinion, la naphtoquinone aurait les 2 H de droite remplacés par 2 O, dont chacun serait lié à l'autre par une atomicité et lié à un C par l'autre (*ut suprà* pour la quinone).

On peut simplifier la représentation ci-dessus de la naphtaline en écrivant cette substance $C_6 H_4, C_4 H_4$. Dans cette formule, $C_6 H_4$ représente le résidu benzénique, et $C_4 H_4$ les deux acétylènes y ajoutés (c'est à dire le complément de l'hexagone de droite).

Mais cette formule $C_6 H_4, C_4 H_4$ peut aussi représenter un résidu benzénique à deux des C duquel seraient attachés deux acétylènes flottants; et, ce qui porterait un peu à admettre cette opinion, c'est la production de l'acide phtalique $C_6 H_4 \left\{ \begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix} \right.$ par oxydation de la naphtaline, production qui semble établir que chacun des 2 C non hydrogénés du phénylène était rivé à un chaînon flottant, puisque le C qui est resté de chacun de ces chaînons s'est trisatellité comme le fait un C terminal.

Pour justifier la théorie de M. Erlenmeyer, — pour démontrer que les quatre C de $C_4 H_4$ forment un second radical benzine

avec deux des C de C_6H_4, — il faudrait faire voir que l'acide phtalique se produit indifféremment par oxydation des C de droite ou des C de gauche de la formule C_6H_4, C_4H_4. C'est ce que fait M. Graëbe.

Ce savant fait remarquer que la dichloronaphtoquinone $C_6H_4, C_4Cl_2O_2$, par oxydation, se transforme (comme la naphtaline) en acide phtalique : or, l'O étant déjà à droite, on peut dire que c'est avec deux des C de droite que se forment les carboxyles CO_2H. Mais la naphtaline pentachlorée $C_6H_3Cl, C_4Cl_4 = C_4H_3Cl, C_6Cl_4$ fournit aussi, par oxydation, de l'acide phtalique, et de l'acide phtalique tétrachloré; or ici cet état tétrachloré du produit prouve qu'il n'y a pas eu altération à droite, que c'est à gauche que s'est effectuée l'oxydation; et on n'en a pas moins $\left.\begin{matrix} HO.OC \\ HO.OC \end{matrix}\right\} C_6H_4$.

Les C de droite et de gauche sont donc bien pareils dans la naphtaline, et ce carbure est donc bien formé de deux radicaux hexagonaux de benzine ayant un côté commun.

CHAPITRE XII.

CONDENSATION C_{11}.

Nous avons eu tort, dans le programme du livre II, de ne faire figurer, à la Condensation C_{11}, que la famille naphtaline-carboxylique ou ménaphtylique. Nous avons, en effet, à mentionner un travail qui concerne la famille aromatique normale. Le chapitre XII sera donc divisé en deux articles.

ART. 1er. — Famille aromatique normale.

Un des carbures relativement saturés de la condensation (carbure $C_n H_{2n-6}$) est aujourd'hui connu : c'est le *laurène ou laurol,* $C_{11} H_{16}$, ainsi nommé parce qu'il a été obtenu par la décomposition du camphre *(Laurus camphora),* décomposition opérée par $Zn Cl_2$ fondu et qui fournit, avant le laurol, tous ses homologues inférieurs depuis le toluol. MM. Fittig, Köbrich et Jilke, qui ont obtenu ce nouveau carbure (*Ann. ch. et ph.,* août 68, p. 473) l'ont tribrômé; ils l'ont surtout soumis à l'action des oxydants pour en déterminer la constitution. Par acide nitrique étendu, il se convertit en un isomère de l'acide xylylique, $C_9 H_{10} O_2$, que les auteurs ont appelé *acide lauroxylylique,* qui est, du reste, monatomique lui aussi. Cette production d'un acide à 9C prouve que le laurol possède trois groupes alcooliques en remplacement de 3 H de la benzine, et ces trois groupes doivent ensemble représenter 5 C. Or, comme on ne peut faire 5 avec trois termes que par 1 + 1 + 3 ou par 1 + 2 + 2, le laurol est de la diméthylpropylbenzine $C_6 H_3 \left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ C_3 H_7 \end{matrix} \right.$ ou de la méthyldiéthylbenzine $C_6 H_3 \left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ C_2 H_5 \\ C_2 H_5 \end{matrix} \right.$. Mais, s'il avait cette dernière

constitution, il fournirait un acide $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\C_2H_5\\CO.OH\end{cases}$ ou un acide $C_6H_3\begin{cases}CO.OH\\C_2H_5\\C_2H_5\end{cases}$, c'est à dire un acide à 10 ou à 11 C. Or, il donne un acide à 9 C, ce qui s'explique très bien avec la première constitution, l'acide lauroxylylique satisfaisant parfaitement à la formule développée $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CO.OH\end{cases}$. *Le laurol est donc du diméthylpropylbenzol.*

ART. 2. — Famille naphtaline-carboxylique.

De même que la benzine

$$\begin{array}{ccc} & H & \\ & C & \\ HC & & CH \\ | & & \| \\ HC & & CH \\ & C & \\ & H & \end{array}$$

a des homologues supérieurs constitués par l'implantation de chaînons sur un de ses C, — de même la naphtaline

$$\begin{array}{ccccc} & H & & H & \\ & C & & C & \\ HC & & C & & CH \\ | & & \| & & | \\ HC & & C & & CH \\ & C & & C & \\ & H & & H & \end{array}$$

a des homologues supérieurs constitués de la même façon. Le premier de ces homologues est la *méthylnaphtaline* ou (par contraction) *ménaphtaline :* il est le carbure fondamental de la famille *ménaphtylique,* immédiatement supérieure à la naphtylique.

M. Hofmann (*C.-r.,* mars 68, p. 473) a préparé l'amide et le nitrile de la famille ménaphtylique, en partant de la naphtylamine, qui est aujourd'hui dans le commerce à cause de l'acide binitronaphtalique ou dinitronaphtol (acide du jaune de Manchester) qu'elle sert à préparer pour la teinture.

Distillée avec acide oxalique, la naphtylamine fournit oxalate de naphtylamine et naphtyloxamide, mais aussi naphtylformamide [1] et nitrile ménaphtylique.

Formation de la naphtylformamide :

$$\underbrace{A\left\{\begin{matrix}(C_{10}H_7)' \\ H \\ H\end{matrix}\right.}_{\text{Naphtylamine.}} + \underbrace{\begin{matrix}CO.OH \\ | \\ CO.OH\end{matrix}}_{\text{Ac. oxalique.}} = \underbrace{A\left\{\begin{matrix}(C_{10}H_7) \\ (CHO)' \\ H\end{matrix}\right.}_{\text{Naphtylformamide.}} + \underbrace{COO}_{CO_2} + \underbrace{HOH.}_{\text{Eau.}}$$

Formation du nitrile ménaphtylique :

$$\underbrace{A\left\{\begin{matrix}(C_{10}H_7)' \\ (CHO)' \\ H\end{matrix}\right.}_{\text{Naphtylformamide.}} = \underbrace{A\,(C_{11}H_7)''}_{\text{Nitrile ménaphtylique.}} + \underbrace{HOH.}_{\text{Eau.}}$$

Ces deux amides ménaphtyliques, bouillies avec soude, dégagent AH_3 et donnent (à l'état de sel décomposable par ClH) l'*acide ménaphtylique* ou *naphtaline-carboxylique*, appelé par M. Naquet *acide naphtalinoïque* comme on appelle *benzoïque* l'acide benzine-carboxylique.

M. Merz (*B.*, juillet 68. p. 47) a préparé aussi cet acide par hydratation du nitrile correspondant; mais ce nitrile, il l'a obtenu en distillant un mélange de naphtylsulfonate de potasse et de cyanure de potassium :

$$\underbrace{C_{10}H_7(KSO_3)'}_{\text{Sulfonaphtalate.}} + \underbrace{A\left\{\begin{matrix}C' \\ K\end{matrix}\right.}_{\text{Cyanure.}} = \underbrace{A\,(C_{11}H_7)''}_{\text{Nitrile ménaphtylique.}} + \underbrace{K_2SO_3.}_{\text{Sulfite.}}$$

Ces deux procédés d'obtention de l'acide naphtaline-carboxylique ne sont que l'application à la naphtylamine ou à la

[1] On connaît l'obtention d'acide formique $\begin{matrix}H \\ | \\ CO.OH\end{matrix}$ avec l'acide oxalique $\begin{matrix}CO.OH \\ | \\ CO.OH\end{matrix}$ éliminant COO.

naphtaline des procédés-Hofmann et Merz permettant de monter les degrés successifs de la Série aromatique normale.

M. Merz a décrit le *nitrile ménaphtylique,* liquide incolore, très réfringent, d'une odeur pénétrante d'amandes amères et d'une saveur brûlante.

M. Hofmann a fait voir que l'acide ménaphtylique, fidèle aux traditions des acides de la Série aromatique normale, se scinde en CO_2 et naphtaline lorsqu'on le distille sur de la baryte. La distillation de son sel de chaux donne une huile aromatique, cristallisant peu à peu, qui est la *mélone* (acétone de la famille) :

$$\underbrace{\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ | \\ CO.O \\ CO.O \\ | \\ C_{10}H_7 \end{matrix}\Big\} Ca''}_{\text{Ménaphtylate.}} = CO_3Ca + \underbrace{\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ | \\ CO \\ | \\ C_{10}H_7 \end{matrix}}_{\text{Mélone}} .$$

M. Hofmann a préparé les dérivés nitrés, chloroïdés, de son acide : avec ces derniers, obtenus par $PX\lambda_5$, il a eu des amides par les ammoniaques, des anilides par l'aniline, l'anhydride $\left.\begin{matrix}(C_{11}H_7O)' \\ (C_{11}H_7O)'\end{matrix}\right\} O$ par le procédé-Gerhardt. Il a décrit (*B.,* déc. 68, p. 481) divers sels et l'éther éthylique de cet acide.

M. Merz a ajouté quelques détails de plus à l'histoire de cet acide $C_{10}H_7(CO.OH)'$.

— Profitant de ce qu'il avait en mains le *nitrile ménaphtylique* A $(C_{11}H_7)'''$, M. Hofmann (*C.-r.,* 7 sept. 68, p. 547) a essayé de l'hydrogéner pour avoir la *ménaphtylamine* A $\left\{\begin{matrix}(C_{11}H_9)' \\ H_2\end{matrix}\right.$, en a, en effet, obtenu des traces, mais a pu constater combien la fixation d'hydrogène était ici difficile.

Pensant que l'amide correspondant, qui diffère du nitrile par H_2O de plus, partagerait avec le nitrile la résistance à l'H, il s'est adressé à la thiamide, qu'on prépare aisément au moyen du nitrile (sans doute par fixation de H_2S, au lieu de H_2O).

Traitant par ClH + Zn une solution alcoolique de ***ménaphtothiamide*** A $\begin{cases} (C_{10}H_7)' \\ (CHS)' \\ H \end{cases}$, il a obtenu en effet, par désulfuration de cette substance (dégageant des torrents de SH_2), la ***ménaphtylamine,*** liquide caustique, si avide de CO_2 que son simple transvasement le couvre d'une pellicule de son carbonate (qui est très peu soluble). Chlorhydrate en aiguilles; chloro-platinate, précipité jaune cristallin; le nitrate cristallise en beaux prismes rappelant le salpêtre.

Traitée par le chloroforme en présence de soude alcoolique, la ménaphtylamine fournit la ***ménaphtylcarbylamine*** ou ***ménaphtylformionitrile*** A $\begin{cases} C'' \\ (C_{11}H_9)' \end{cases}$.

CHAPITRE XIII.

CONDENSATION C_{12}.

§ Ier. — On sait qu'en traitant la nitrobenzine par la potasse alcoolique, M. Zinin en a doublé la condensation, tout en la réduisant, et qu'il a eu ainsi l'*azoxybenzide* $C_{12}H_{10}Az_2O$, qui, distillée, se transforme partiellement en azobenzide $C_{12}H_{10}Az_2$ ou double azobenzol.

M. Werigo (*B.*, nov. 68, p. 421) a combiné, à 250°, en vase clos, l'acide brômhydrique à l'azoxybenzide et a eu des cristaux :

$$C_{12}H_{10}Az_2O + 4BrH = H_2O + C_{12}H_{12}Az_2Br_4.$$

Il a obtenu aussi un composé cristallisé dont il n'a pas achevé l'étude en traitant l'azobenzide par une solution bouillante de BrH.

Ces résultats semblent établir que l'azoxybenzide est unitaire, c'est à dire appartient à la condensation C_{12} et non à celle (C_6) de son générateur nitrobenzine; car, sans cela, BrH, dans les conditions où il est intervenu, eût opéré, comme IH, un dédoublement assez notable pour que l'auteur n'eût pu s'empêcher de le constater.

§ II. — M. Schleiber a montré l'hexabasicité de l'*acide mellitique* $C_{12}H_6O_{12}$. A l'inspection de cette formule, M. Baeyer [1] a vu qu'on pouvait peut-être bien considérer l'acide comme du benzol hexacarboxylé $C_6(CO.OH)'_6$. Les expériences suivantes confirment cette manière de voir :

Distillé avec excès de chaux, l'acide mellitique (benzolhexacarboxylique) perd ses 6 CO_2 intracarboxyliques à l'état de carbonates et dégage benzol C_6H_6.

[1] *Mon. sc.*, 68, p. 308 (art. de M. Naquet).

Par Hg Na_2, l'acide mellitique fixe 6 H (ce qui prouve qu'il n'était point composé saturé) et se change en un autre acide hexabasique qui est, non plus du benzol hexacarboxylo-substitué, mais du benzol hexacarboxylo-additionné $C_6 H_6 (CO.OH)'_6$. Cet acide, chauffé avec $SO_4 H_2$, revient au type de la benzine en donnant l'*acide* (tétrabasique) *benzoltétracarboxylique* $C_6 H_2 (CO.OH)'_4$, lequel, par Hg Na_2 se change en acide de même basicité qui est du benzol tétracarboxylo-additionné $C_6 H_6 (CO.OH)'_4$. Ce dernier est transformé par $SO_4 H_2$ en acide benzoïque qui est de l'*acide benzolmonocarboxylique* $C_6 H_5 (CO.OH)'$.

CHAPITRE XIV.

CONDENSATION C_{14}.

§ Ier. — MM. Limpricht et Schwanert (*B.*, avril 68, p. 329), M. Zinin (*C.-r.*, 5 oct. 68, p. 720), ont étudié des ***Dérivés de la double molécule du toluène.***

La molécule double du toluène peut être représentée comme du diphényle avec deux méthyles terminaux : $C_{12}H_{10}$, C_2H_6. En perdant successivement de l'H du méthyle, elle peut être considérée comme étant la source de trois hydrocarbures connus : ***dibenzyle*** $C_{12}H_{10}$, C_2H_4; ***ditoluylène*** ou ***stilbène*** $C_{12}H_{10}$, C_2H_2; ***tolane*** $C_{12}H_{10}$, C_2, corps isomérique de l'anthracène.

Le meilleur procédé de préparation du ditoluylène consiste (*Ann. ch. et ph.*, déc. 68, p. 452) à distiller le sulfure de benzyle : $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\C_7H_7\end{matrix}\right\} S = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} S + C_{14}H_{12}$.

Par IH, le ditoluylène, fixant H_2, devient dibenzyle. Le bibrômure de ditoluylène, qu'on obtient directement, perd 1 BrH par action ménagée de la potasse alcoolique et devient toluylène brômé; par action prolongée, il perd 2 H Br et devient tolane.

Le tolane fixe 2 Br, mais il est reproduit de ce brômure par la potasse alcoolique : ce qui prouve que le groupe phényle du double toluène résiste plus aux agents chimiques que le groupe méthyle.

Le ditoluylène $C_{14}H_{12}$, comme le toluylène, fonctionne comme radical diatomique, comme radical de glycol : son bibrômure, saponifié après transformation en acétate, fournit le glycol stilbénique $\left.\begin{matrix}(C_{14}H_{12})''\\H_2\end{matrix}\right\} O_2$, qui n'est autre chose que l'hydrobenzoïne de M. Zinin, dont la benzoïne $C_{14}H_{12}O_2$ est la première aldéhyde, et dont le benzile ou dibenzoyle (Nob.) $C_{14}H_{10}O_2$ peut être considéré comme la deuxième aldéhyde :

l'hydrobenzoïne se transforme, en effet, en benzoïne par l'action ménagée de l'acide nitrique et en dibenzoyle par une action prolongée de ce même oxydant.

La potasse alcoolique donne, avec l'acétate de ditoluylène, non pas du glycol stilbénique comme le fait la potasse aqueuse, mais l'éther simple de ce glycol ou oxyde stilbénique $(C_{14} H_{12})'' O$, identique avec la benzoïne désoxydée ou desoxybenzoïne de M. Zinin : on peut admettre que, dans l'action de ce réactif, l'hydrobenzoïne $C_{14} H_{14} O_2$ perd $H_2 O$ en même temps qu'elle est libérée, fournissant ainsi un anhydride de glycol.

— On sait que le dibenzoyle (Nob.), soumis à l'action d'une molécule de $P Cl_5$, perd un O, gagne 2 Cl et donne ainsi le chlorobenzile ou *chlorodibenzoyle* (Nob.), c'est à dire du dibenzoyle à 2 Cl remplaçant 1 O. Ce chlorodibenzoyle, par une molécule d'eau (hydrate d'H) revient à l'état de dibenzoyle en produisant 2 Cl H; il revient au même état par une molécule d'alcool (hydrate d'éthyle), mais en produisant tout naturellement cette fois-ci 1 Cl H et 1 Cl $(C_2 H_5)'$.

Si le chlorodibenzoyle est soumis à l'action d'une deuxième molécule de $P Cl_5$, il perd son dernier O, gagne encore 2 Cl et donne un corps $C_{14} H_{10} Cl_4$ qu'on peut bien appeler ***quadrichlorure de tolane,*** car, déchloré par le sodium (amalgamé) dans l'alcool bouillant, il fournit des cristaux de tolane $C_{14} H_{10} = C_{12} H_{10}, C_2$.

M. Zinin a encore trouvé :

Que le chlorodibenzoyle $(C_{14} H_{10} Cl_2 O)$, par ***substitution inverse*** (opérée par Zn + Cl H), donne la désoxybenzoïne $C_{14} H_{12} O$;

Et que la désoxybenzoïne, remplaçant un oxhydryle par Cl sous l'influence de $P Cl_5$

$$C_{14} H_{12} O + P Cl_5 = PO Cl_3 + H Cl + C_{14} H_{11} Cl,$$

produit un corps qui est du ***chloroditoluylène,*** car, si, déchlorhydraté par potasse, il donne tolane $C_{14} H_{10}$, il fournit le ditoluylène $C_{14} H_{12} = C_{12} H_{10}, C_2 H_2$ par ***substitution inverse*** (opérée par les H_2 provenant d'un $H_2 O$ et de Na_2).

§ II. — En chauffant en vase clos une molécule d'hydrure de sodium-salicyle avec une molécule de chlorure de benzyle

$$\left.\begin{matrix} C_7\,\overline{H_4\,Na}\,O_2 \\ H \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_7\,H_7 \\ Cl \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C_7\,\overline{H_4\,(C_7\,H_7)}\,O_2 \\ H \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} Na \\ Cl \end{matrix}\right\},$$

M. Perkin (*B.*, sept. et oct. 68, p. 280) a obtenu l'*hydrure de benzylsalicyle,* aldéhyde encore car ce corps se combine avec les bisulfites alcalins, ce qui permet même de le purifier. Cet hydrure a la composition de la benzoïne, mais n'est qu'isomère avec elle.

M. Perkin a obtenu, c'est tout naturel, l'éther méthylique de l'acide correspondant à cette aldéhyde, en remplaçant l'essence de Reine des prés sodée par l'essence de Gaultheria sodée :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_7\,\overline{H_4\,Na}\,O_2 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} O}_{\text{Gaulthérate de soude ou sodium-salicylate de méthyle.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} C_7\,H_7 \\ Cl \end{matrix}\right\}}_{\text{Chlorure de benzyle.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_7\,\overline{H_4\,(C_7\,H_7)}\,O_2 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} O}_{\text{Benzyl-salicylate de méthyle.}} + \left.\begin{matrix} Na \\ Cl \end{matrix}\right\}.$$

En saponifiant cet éther, l'auteur a préparé l'*acide benzylsalicylique* $\left.\begin{matrix} C_7\,\overline{H_4\,(C_7\,H_7)}\,O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O$, isomère de l'acide benzilique ou stilbique.

§ III. — M. Berthelot (*B.*, avril 68, p. 296) a cherché la *formule de l'alizarine* à l'aide de la réaction de IH à 275°.

Les formules tour à tour proposées pour l'alizarine sont :

(*a*) MM. Wolff et Strecker, $C_{10}H_6\,O_3$, d'après transformation, à l'aide des oxydants, en acide phtalique $C_8\,H_6\,O_4$, acide dérivé de la naphtaline $C_{10}\,H_8$;

(*b*) M. Schunck, $C_7\,H_5\,O_2$, d'après les combinaisons de cette matière colorante avec les bases ;

(*c*) MM. Graebe et Liebermann, $C_{14}\,H_8\,O_4$, d'après transformation, par Zn en poudre, en anthracène $C_{14}\,H_{10}$; cette dernière formule ne diffère que par 2 H de moins, de celle de M. Schunck doublée $C_{14}\,H_{10}\,O_4$.

Quel parti prendre?

Par divers degrés d'hydrogénation successivement essayés, M. Berthelot a obtenu avec l'alizarine, sans trace bien manifeste de carbures relativement saturés, les carbures absolument saturés : $C_6 H_{14}$, caproylane; $C_8 H_{18}$, caprylane; $C_{16} H_{34}$, hexadécylane ; et, très probablement, $C_{28} H_{58}$ (1).

Ces produits sont d'accord avec la condensation C_{14}, et avec une dérivation de l'anthracène ou acétylo-diphénylène $C_2 H_2 [C_6 H_4 (C_6 H_4)] = C_{14} H_{10}$, car on peut, avec ces éléments, faire C_6, et $C_8 = C_2 + C_6$, et $C_{16} = 2$ fois 8, et $C_{28} = 2$ fois 14. Ils sont aussi d'accord avec le fait de la production d'acide phtalique par l'oxydation, car des travaux antérieurs ont conduit M. Berthelot à considérer ce dernier comme contenant du C_2 et du C_6 : acide phtalique, $C_6 H_4 (C_2 H_2 O_4)$.

La réaction hydrogénante vient donc à l'appui de la formule $C_{14} H_8 O_4$ ou $C_{14} H_{10} O_4$ pour l'alizarine. — La *purpurine* devient alors $C_{14} H_8 O_5$.

§ IV. — MM. Graebe et Liebermann (*B.*, déc. 68, p. 482) ont bibrômé l'*anthracène* et ont préparé avec lui (par IH) un di et un tétrahydrure. Ils décrivent ces trois corps, dont l'un (le dihydrure) est isomérique avec le stilbène ; les deux hydrures, chauffés au rouge, perdent leur H excédant et retournent à l'état d'anthracène. Ces Messieurs, d'accord en cela avec M. Berthelot qui considère l'anthracène comme *acétylo-diphénylène*, regardent ce carbure comme formé de trois chaînes benzine accolées :

```
        H     H     H
        C     C     C
  H C //  \ C/  \\C/  \\ C H
    |       ||     |     |
  H C       C      C     C H
     \\ C /  \ C //  \ C //
        H      H      H
```

opinion qui est surtout justifiée par l'existence d'une *anthra-*

(1) $C_{28} H_{58}$ pourrait s'appeler *perhydrure de dianthracène*.

quinone $C_{14} H_8 O_2 = |C_6 H_4, C_2 H_2, C_6 H_2 \left\langle \begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix} \right.$ (*oxanthracène* de M. Anderson) ; — comme il existe une quinone pour la benzine et une naphtoquinone correspondant à deux benzines soudées. La propriété de fournir anthraquinone par oxydation distingue même le dihydrure d'anthracène du stilbène.

§ V. — M. Fritzsche (*C.-r.*, 30 nov. 68, p. 1105) prétend que l'anthracène préparé par hydrogénation de l'alizarine n'est pas un composé nettement défini, que c'est un mélange de deux carbures fluorescents modifiables par la lumière et régénérables par la chaleur, carbures très analogues qu'il nomme *photène et phosène,* donnant aux corps nouveaux qu'ils fournissent à la lumière les noms de *paraphotène, paraphosène.* On sait que ce savant, par le traitement azotique de l'anthracène, a obtenu un corps servant à caractériser divers carbures et nommé *réactif anthracénonitré* ou *réactif-Fritzsche.* Ce réactif est de l'*oxybinitrophotène* $C_{14} \overline{H_6 (AO_2)'_2} O_2$ (formule de la dinitro-anthraquinone). M. Fritzsche énumère diverses combinaisons colorées caractéristiques de son réactif avec plusieurs des carbures solides du goudron de houille. Il décrit aussi la combinaison d'un des carbures volatils de la houille avec le *paraphosène,* et se demande si la transformation du phosène en paraphosène à la lumière ne serait pas une dimérie que détruirait ensuite la chaleur.

CHAPITRE XV.

CONDENSATION C_{15}.

§ Ier. — Nous avons exposé, p. 37, l'étude du *bénylène* faite par MM. Bauër et Verson, et la constitution probable $\left.\begin{matrix}(C_5 H_9)' \\ (C_5 H_{10})'' \\ (C_5 H_9)'\end{matrix}\right\}$ de ce carbure.

§ II. — L'*hyoscyamine* appartient à la condensation C_{15}, car M. Kletzinsky a prouvé l'an dernier (*B.*, 67, 1er sem., p. 452) qu'elle est le nitrile santonique :

$$\underbrace{C_{15} \overline{H_{17} (AH_4)'} O_3}_{\text{Santonate d'ammoniaque.}} = 2 H_2 O + \underbrace{C_{15} H_{17} AO.}_{\text{Hyoscyamine.}}$$

MM. Erdmann, Kobbe et Rennard, ont fourni (*Revue Nicklès*, 68, p. 22) quelques nouveaux détails sur l'*hyoscyamine*. En solution concentrée et à froid, elle donne un chloroplatinate cristallin jaune avec ClH et $PtCl_4$; mais ce corps est assez soluble, de sorte qu'il ne se forme ni à chaud, ni dans une liqueur étendue. L'hyoscyamine dilate la pupille, moins toutefois que l'atropine, etc.

CHAPITRE XVI.

CONDENSATIONS C_{16}, C_{18}, C_{22} ET C_{27}.

Nous commencerons ce chapitre par un article concernant à la fois les condensations C_{16} et C_{22} : si nous déplaçons ainsi cette dernière, c'est pour pouvoir effectuer un rapprochement qui nous paraît offrir à la fois de l'intérêt et de l'utilité.

ART. 1er. — Condensations C_{16} (et C_8), C_{22} (et C_{11}).

§ Ier. — M. Schroeder (*B.*, mai 68, p. 375) a préparé ***divers acides, des familles C_{16} et C_8,*** qu'il a dérivés d'un des acides gras de l'huile d'arachide (***Arachis hypogœa,*** Légumineuse). — M. Haussknecht (*B.*, juin 68, p. 481) a obtenu ***divers acides, des familles C_{22} et C_{11},*** qu'il a dérivés d'un des acides gras de l'huile de navette (***Brassica napus, var. oleifera,*** Crucifère).

L'huile d'arachide est formée d'***arachine*** et d'***hypogéine,*** dont la saponification fournit glycérine d'une part, arachate et hypogéate de l'autre. ClH libère les acides gras. L'***acide arachique*** $C_{20}H_{40}O_2$ est fusible à 75°, l'***acide hypogéique*** $C_{16}H_{30}O_2$ est fusible vers 35°, au dessous de la température du corps humain. C'est ce dernier qui est le point de départ des travaux de M. Schroeder. — L'huile de navette, par saponification, fournit deux acides, dont l'un paraît être de l'acide oléique, alors que l'autre est de l'***acide érucique*** $C_{22}H_{42}O_2$, déjà signalé dans l'huile des moutardes. C'est ce dernier qui est le point de départ des travaux de M. Haussknecht.

Les acides hypogéique et érucique appartiennent à la Série acrylique ou oléique, $C_nH_{2n-2}O_2$. Comme l'acide oléique, ils se transforment par AO_2H en acides plus concrets, analogues donc à l'acide élaïdique par ce caractère et par leur origine : ce sont les *acides gaïdique* $C_{16}H_{30}O_2$ *et brassidique* $C_{22}H_{42}O_2$. Il y

a toutefois cette différence entre ces acides et l'acide élaïdique, qu'ils sont isomères de leurs acides générateurs, alors que l'acide élaïdique n'est plus considéré comme ayant tout à fait la formule de l'acide oléique (il est le double de cet acide moins un équivalent ou une demi-molécule d'O).

Les acides hypogéique et érucique fixent 2 Br, comme il convient à des composés incomplets de premier ordre. Leurs isomères, les acides gaïdique et brassidique, fixent aussi 2 Br. Les uns et les autres sont monobasiques.

Les dibrômures des acides hypogéique et érucique, $C_n H_{2n-2} Br_2 O_2$, donnent à chaud, par $Ag_2 O$ humide, les acides $C_n H_{2n-2} O_3$ et $C_n H_{2n} O_4$ correspondants : ils donnent $C_n H_{2n-2} O_3$ par simple fixation d'un O; ils donnent $C_n H_{2n} O_4$ par fixation subséquente de $H_2 O$. — Les acides $C_n H_{2n-2} O_3$ sont homologues de l'acide glyoxalique, acide monobasique dérivé de la deuxième aldéhyde du glycol ordinaire. Ils se nomment tout naturellement : *acides oxhydryl-* ou *oxyhypogéique* $C_{16} H_{30} O_3$, et *oxhydryl-* ou *oxyérucique* $C_{22} H_{42} O_3$. — Les acides $C_n H_{2n} O_4$ sont aussi monobasiques (cette qualité est, au moins, indiquée pour l'un d'eux). Ils se nomment : $C_{16} H_{32} O_4$, *acide dioxypalmitique*, ce qui est tout naturel, puisque l'acide palmitique est $C_{16} H_{32} O_2$; $C_{22} H_{44} O_4$, *acide dioxybénique*, ce qui est juste si on adopte pour celui des acides béniques qu'on a appelé *bénostéarique* la formule $C_{22} H_{44} O_2$ de M. Strecker.

Les dibrômures des acides hypogéique et érucique, $C_n H_{2n-2} Br_2 O_2$, traités par potasse alcoolique, perdent un Br H à froid ou à une douce chaleur, 2 Br H si l'on fait bouillir le mélange. On obtient : dans le premier cas, les *acides brômhypogéique* $C_{16} \overline{H_{29} Br} O_2$, *brômérucique* $C_{22} \overline{H_{41} Br} O_2$; dans le second, les *acides* ternaires *palmitolique* $C_{16} H_{28} O_2$, *bénolique* $C_{22} H_{40} O_2$. — Les acides brômhypogéique, brômérucique, $C_n \overline{H_{2n-3} Br} O_2$, composés incomplets de premier ordre, fixent 2 Br, et leurs dibrômures, à l'instar des dibrômures des mêmes acides non brômés, éliminent 2 Br H par potasse alcoolique bouillante. Les dérivés sont les mêmes, sauf qu'ils sont brômés

comme les générateurs : ce sont les *acides brômopalmitolique* $C_{16}H_{27}BrO_2$, *brômobénolique* $C_{22}H_{39}BrO_2$. — Les acides palmitolique, bénolique, $C_nH_{2n-4}O_2$, sont homologues de l'acide stéarolique $C_{18}H_{32}O_2$; ils sont monobasiques, et, composés incomplets de second ordre, ils peuvent fixer soit 2, soit 4 Br. Ils s'oxydent par AO_3H fumant, se dédoublant en partie et conservant en partie leur condensation : 1° la portion qui se dédouble, par 5 O, se coupe en deux parties égales pour donner $C_{\frac{n}{2}}H_{n-2}O_4$ (diatomique bibasique) et l'aldéhyde correspondante $C_{\frac{n}{2}}H_{n-2}O_3$; 2° la portion qui se conserve, par 2 O, se change en acide $C_nH_{2n-4}O_4$, qui est monobasique (c'est au moins indiqué pour l'une des deux familles). Les acides à 4 O provenant du dédoublement sont les *acides subérique* $C_8H_{14}O_4$, *brassylique* $C_{11}H_{20}O_4$; — les acides à 4 O ayant conservé la condensation primitive sont les *acides palmitoxylique* (ou dioxypalmitique) $C_{16}H_{28}O_4$, *bénoxylique* (ou dioxybénolique) $C_{22}H_{40}O_4$.

L'acide subérique était déjà connu; mais son homologue, l'acide brassylique, est un produit nouveau. Les corps $C_{\frac{n}{2}}H_{n-2}O_3$ ou $C_nH_{2n-2}O_3$ formés en même temps que ces acides et que les auteurs appellent les aldéhydes de ceux-ci, mériteraient probablement de porter, eux aussi, le nom d'*acides,* car ils ont la formule générale des premiers acides dérivés de la deuxième aldéhyde des glycols (acide glyoxalique, par exemple), et, d'autre part, les vraies aldéhydes des acides $C_nH_{2n-2}O_4$ (glyoxal, par exemple) sont de la formule $C_nH_{2n-2}O_2$. Du reste, l'un de ces corps (le plus condensé) est signalé comme acide. Il ne leur manque donc que de recevoir des noms autres que ceux d'*aldéhyde subérique* $C_8H_{14}O_3$, d'*aldéhyde brassylique* $C_{11}H_{20}O_3$.

— Ainsi donc, MM. Schroeder et Haussknecht ont préparé :

FAMILLES.	ACIDES A 2O.		ACIDES A 3O.	ACIDES A 4O.		
	ACIDES $C_n H_{2n-2} O_2$. monobasiques.	ACIDES $C_n H_{2n-4} O_2$. monobasiques.	ACIDES $C_n H_{2n-2} O_3$. monobasiques.	ACIDES $C_n H_{2n} O_4$. monobasiques.	ACIDES $C_n H_{2n-2} O_4$. bibasiques.	ACIDES $C_n H_{2n-4} O_4$. monobasiques.
Caprylique.	....	....	Prétendue aldéhyde subérique $C_8 H_{14} O_3$.	....	Acide subérique $C_8 H_{14} O_4$.	....
Euodylique.	....	....	Prétendue aldéhyde brassylique $C_{11} H_{20} O_3$.	....	Acide brassylique $C_{11} H_{20} O_4$.	....
Palmitique ou céténique.	Acides hypogéique et gaïdique $C_{16} H_{30} O_2$.	Acide palmitolique $C_{16} H_{28} O_2$.	Acide oxy-hypogéique $C_{16} H_{30} O_3$.	Acide dioxypalmitique $C_{16} H_{32} O_4$.	....	Acide palmitoxylique $C_{16} H_{28} O_4$.
Innommée (évidemment famille bénique pour M. Hausknecht).	Acides érucique et brassidique $C_{22} H_{42} O_2$.	Acide bénolique $C_{22} H_{40} O_2$.	Acide oxy-érucique $C_{22} H_{42} O_3$.	Acide dioxybénique $C_{22} H_{44} O_4$.	....	Acide bénoxylique $C_{22} H_{40} O_4$.

§ II. — MM. Saytzeff et Samosadsky (*B.*, juin 68, p. 499) ont signalé des réactions de l'aldéhyde anisique, consistant en polymérie avec réduction partielle et polymérie sans réduction :

La teinture d'aldéhyde anisique, mise en présence de $Hg Na_2$, donne, après quelques jours, des cristaux d'un corps $C_{16} H_{18} O_4$ (intermédiaire par conséquent entre la double aldéhyde anisique $2\ C_8 H_8 O_2$ et le double alcool anisique $2 C_8 H_{10} O_2$); — et la teinture, précipitée par l'eau, donne d'autres cristaux qui paraissent être la dialdéhyde anisique sans réduction $C_{16} H_{16} O_4$, dialdéhyde analogue à la benzoïne ou double aldéhyde benzoïque.

Art. 2. — Condensation C_{18}.

M. Ulrich (*B.*, mars 68, p. 225) a préparé divers dérivés de l'acide ricinoléique, $C_{18} H_{34} O_3$, obtenu par destruction ClH de

l'emplâtre ricino-plombique. Cet acide n'est pas saturé : il fixe 2 Br, et ce dibrômure d'acide, traité par potasse alcoolique, perd 1 Br H par premier contact (d'où *acide ricinoléique monobrômé* $C_{18}\,H_{33}\,Br\,O_3$) et 2 Br H par ébullition de huit heures (d'où *acide* qu'à cause de son état solide, sans doute, on appelle *ricinostéaroléique* $C_{18}\,H_{32}\,O_3$). Le nouvel acide ternaire est monobasique comme l'ancien, et, tout naturellement, il peut fixer, par addition, 2 ou 4 Br. Par $Ag_2\,O$ humide sur cet acide ricinostéaroléique, on a *acide ricinostéaroxylique*, $C_{18}\,H_{32}\,O_4$, monobasique comme son isomère l'acide stéaroxylique, mais s'en distinguant en ce que, comme $C_{18}\,H_{34}\,O_3$ (et *à fortiori* $C_{18}\,H_{32}\,O_3$), il n'est pas saturé et fixe directement du Br. — L'*acide ricinélaïdique*, dû à $AO_2\,H$ sur son isomère l'acide ricinoléique, fixe 2 Br comme lui, et ce dibrômure d'acide, par potasse alcoolique (qui agit comme $K_2\,O$ et non comme HOK), donne un isomère de $C_{18}\,H_{32}\,O_3$.

ART. 3. — Condensation C_{27}.

M. P. Bérard (*B.*, janv. 68, p. 41) a trouvé que la cire de Carnauba contient de l'*acide cérotique*, et, de plus, un éther, comme cela a lieu dans la cire d'abeilles : seulement, ici, l'acide et l'alcool de cet éther sont encore à déterminer.

LIVRE III.

CORPS A CLASSER.

PROGRAMME.

Chapitre I. — *Résines.*

Art. 1. — Formation de Résines artificielles.
Art. 2. — De la résine de Gaïac comme réactif.
Art. 3. — Rapprochements entre les composés des Résines et les Glycosides.

Chapitre II. — *Chimie spéciale à certaines plantes.*

Art. 1. — Légumineuses.
Art. 2. — Rhamnées.
Art. 3. — Rubiacées.
Art. 4. — Composée-Tubuliflore.
Art. 5. — Loganiacées.
Art. 6. — Polygonée.
Art. 7. — Euphorbiacée.
Art. 8. — Urticinée.
Art. 9. — Iridée.
Art. 10. — Graminées.
Art. 11. — Champignon.

Chapitre III. — *Matières organisées.*

Art. 1. — Emploi de la dialyse pour leur obtention.
Art. 2. — Cellulose et Pyroxyle.

CHAPITRE Ier.

RÉSINES.

ART. 1er. — Formation des Résines artificielles.

M. Barth (*B.*, janv. 68, p. 70) obtient des résines artificielles en traitant des essences par de la potasse alcoolique, évaporant ensuite au bain-marie, traitant le résidu par SO_4H_2 étendu et l'épuisant ensuite par l'éther : celui-ci, distillé, laisse la résine.

Résine de térébenthine et de lavande. . . . . . . $C_{20}H_{30}O_3$.

Résine de camphre, restant longtemps poisseuse, tout à fait inodore après qu'elle a été chauffée vers 100°, se formant toujours un peu dans la préparation de l'acide camphorique par la méthode de M. Berthelot. . . . . $C_{20}H_{30}O_2$.

ART. 2. — De la résine de Gaïac comme réactif.

Schœnbein, qui emploie la teinture de gaïac (en présence des globules du sang fonctionnant comme corps prédisposants) comme réactif de l'antozone, recommande (*B.*, sept. et oct. 68, p. 294) de l'employer fraîche, la lumière lui enlevant au bout de peu de temps la propriété de bleuir sous l'influence des actions ozonisantes.

ART. 3. — Rapprochements entre les Composés des Résines et les Glycosides.

Nous avons vu, p. 112, que les Tannins, qui sont des Glycosides, ont des rapports avec les Résines, que les produits de dédoublement qu'ils fournissent sont souvent résineux. Voici un autre glycoside résineux et dont le produit de dédoublement l'est aussi : c'est l'*acorine*, glycoside azoté de la racine de

l'*Acorus calamus*, dont M. Faust a donné (*B.*, mai 68, p. 392) un procédé d'extraction. Son produit de dédoublement, innommé, est azoté comme elle.

Mais voici un copule encore plus remarquable en ce que la résine est chez lui le remplaçant de la glycose chez les Glycosides : c'est la *colchicine*, principe actif amorphe du Colchique d'automne, qui se dédouble facilement, sous diverses influences et ainsi que l'a constaté M. Maisch (*B.*, janv. 68, p. 75), en résine et *colchicéine*, sans donner de glycose, — de sorte qu'on pourrait appeler ce produit-là un *Résinide*.

CHAPITRE II.

CHIMIE SPÉCIALE A CERTAINES PLANTES.

ART. 1er. — Légumineuses.

§ Ier. — Nous verrons, art. 5 du ch. III, que la matière protéique de la graine des Légumineuses n'est pas toujours de la *légumine*, comme on l'a cru jusqu'à présent; qu'elle est assez souvent constituée par de la *conglutine*.

§ II. — La *Brésiline* se trouve dans le commerce en cristaux jaunes, mais se colorant rapidement en rouge à la lumière. Ses solutions fraîches ne sont pas fluorescentes; mais celles qui ont rougi à la lumière ont [1] une *fluorescence* jaune-d'or très marquée, qui paraît due à une oxydation car les solutions fraîches la présentent de suite au contact de $Mn O_2$ ou des autres ozonides.

ART. 2. — Nerpruns.

Les pigments de la *graine de Perse* ont été l'objet d'une nouvelle étude de la part de M. P. Schutzenberger (*B.*, sept. et oct. 68, p. 179). Voici les faits qui résultent de ce travail et de la vérification, accompagnée de discussion, des résultats antérieurement publiés par Gellatly, par M. Lefort et par l'auteur lui-même en collaboration avec M. Bertèche :

Il y a dans la graine de Perse

Rhamnine-Lefort ou équimannide de *rhamnétine α*

$$\underbrace{C_{18} H_{22} O_{10}}_{\text{Rhamnine-Lefort.}} + H_2 O = \underbrace{C_{12} H_{10} O_5}_{\text{Rhamnétine } \alpha.} + \underbrace{C_6 H_{14} O_6}_{\text{Isomère de la mannite.}},$$

insoluble dans l'eau, — extraite directement de la graine de

(1) Schœnbein, *B.*, sept. et oct. 68, p. 294.

Perse, en paillettes nacrées jaune-d'or, par un procédé mécanique (filet d'eau sur tamis de crin) comparable au procédé d'extraction des fécules ;

Rhamnégine α ou dimannide de *rhamnétine α*

$$\underbrace{C_{24}H_{32}O_{14}}_{\text{Rhamnégine } \alpha.} + 3H_2O = \underbrace{C_{12}H_{10}O_5}_{\text{Rhamnétine } \alpha.} + \underbrace{2C_6H_{14}O_6}_{\text{Isomère de la mannite.}},$$

soluble dans l'eau, ainsi nommée (α) parce qu'elle fournit, par dédoublement sulfurique, la *rhamnétine α*, jaune et insoluble dans l'eau, mais, de plus, insoluble dans l'éther et l'alcool froid, à peine soluble dans l'alcool bouillant d'où elle ne cristallise pas par refroidissement ;

Rhamnégine β ou dimannide de *rhamnétine* β, les deux corps étant les homologues supérieurs [1] des rhamnégine et rhamnétine α

$$\underbrace{C_{25}H_{34}O_{14}}_{\text{Rhamnégine } \beta.} + 3H_2O = \underbrace{C_{13}H_{12}O_5}_{\text{Rhamnétine } \beta.} + \underbrace{2C_6H_{14}O_6}_{\text{Isomère de la mannite.}},$$

rhamnégine β, soluble dans l'eau comme la rhamnégine α, ainsi nommée (β) parce qu'elle fournit, par dédoublement sulfurique, la *rhamnétine* β, jaune et insoluble dans l'eau comme la rhamnétine α, mais soluble dans l'éther et l'alcool et cristallisant facilement dans ce dernier menstrue. Cette rhamnétine β n'est autre chose que la *xanthorhamnine-Bertèche* et *Schutzenberger* (se précipitant d'une décoction de graine de Perse bouillie avec eau sulfurique) censée purifiée, mais en réalité analysée de la rhamnétine α, par cristallisation dans l'alcool (qui la donne en aiguilles jaunes).

Si l'on épuise la graine de Perse par l'alcool chaud et si on laisse évaporer la liqueur aussi longtemps qu'il se précipite des cristaux, — on a, — en faisant recristalliser le précipité dans l'alcool, — de fines aiguilles jaune-citron (*Xanthorhamnine-*

(1) Sinon les isomères.

Gellatly ou *rhamnégine-Lefort*), qui sont un *mélange de 0,9 rhamnégine α avec 0,1 rhamnégine* β. — L'eau-mère de ce produit non défini, brune et sirupeuse, a été conservée six mois dans un flacon bouché sans rien déposer : on l'a alors évaporée à sec et reprise par l'alcool; la nouvelle solution est restée sirupeuse deux mois, puis s'est prise en grains arrondis, formés d'aiguilles rayonnantes, qui sont un *mélange de 0,1 rhamnégine α avec 0,9 rhamnégine β*.

M. Lefort croit isomériques sa rhamnégine (qui serait alors un produit défini) et sa rhamnine : les deux seraient $C_{12}H_{12}O_5, 2H_2O$. Il avait annoncé que les acides, et même l'eau seule, transforment la rhamnégine en rhamnine, sans produire de dédoublement. Il maintient le fait en ce qui concerne l'eau. Quant aux acides, il explique (*C.-r.*, 3 août 68, p. 343) le désaccord existant à leur sujet entre lui et M. Schützenberger par un fait qu'il a découvert récemment : c'est que les acides minéraux commencent par produire la transformation moléculaire qu'il a indiquée et se bornent à cela s'ils sont très dilués, — après quoi, s'ils sont concentrés et si l'ébullition se prolonge, ils opèrent le dédoublement constaté par M. Schützenberger.

ART. 8. — Rubiacées.

Nous avons à signaler ici des résultats qui concernent le *Café* et les *Quinquinas*.

Nous avons déjà vu dans le Livre Ier, à l'article Tannins, des faits concernant les acides du café (et du thé). Nous avons signalé dans le Livre II, chapitre II, la présence de la méthylamine dans le café torréfié, et nous l'avons expliquée. — Nous avons à signaler ici (et nous le ferons en deux § distincts) : 1° des dérivés de la caféine (ou théine); 2° un procédé direct de formation de l'acide viridique.

Un troisième § sera consacré à l'étude de la quinidine.

§ I. — *Dérivés de la théine, et spécialement caféidine et iso-*

mère de l'alanine; M. Schultzen, *B.,* mars 68, p. 239. — Ont été préparées la *monobrômothéine,* la *mononitrothéine.*

M. Strecker, en traitant théine par potasse, a eu :

$$\underbrace{C_8 H_{10} A_4 O_2}_{\text{Caféine.}} + \underbrace{H_2 O}_{\text{Alter ego de la potasse.}} = \underbrace{C_7 H_{12} A_4 O}_{\text{Caféidine.}} + CO_2.$$

M. Wurtz, dans la même circonstance, a obtenu $\overline{AH_2 (CH_3)}$ et AH_3; mais c'est probablement par une action secondaire. — Caractères de la caféidine.

Si on emploie baryte au lieu de potasse, deux cas :

1° Par ébullition de quelques heures, on a caféidine, acide formique et un corps très altérable;

2° Par ébullition de plusieurs jours, on a un *isomère de l'alanine* selon l'égalité suivante :

$$\underbrace{C_8 H_{10} A_4 O_2}_{\text{Caféine.}} + 6 H_2O = 2 CO_2 + \underbrace{2 \overline{AH_2 (CH_3)}}_{\text{Méthylamine.}} + AH_3 + \underbrace{CH_2 O_2}_{\text{Ac. formique.}} + \underbrace{C_3 H_7 AO_2}_{\text{Corps nouveau.}}.$$

— On sait que l'alanine $C_3 H_7 AO_2$ est aussi isomère avec l'uréthane (carbonate d'éthyle), la lactamide et la sarkosine.

§ II. — *Acide viridique;* M. Cech, *B.,* juin 68, p. 504. — On sait que c'est à du viridate de chaux qu'est due la couleur verte qu'offre souvent le café.

M. Rochleder avait donné un procédé de préparation de l'acide viridique $C_{14} H_{14} O_8$, fondé sur l'obtention préalable de l'acide cafétannique (PF, IV, 383). M. Cech a préparé directement cet acide avec le café :

Il faut moudre celui-ci, enlever les corps gras par alcool et éther bouillants, humecter alors plusieurs fois avec de l'eau en exposant longtemps à l'air : lorsque la couleur vert-foncé de la pâte indique la formation d'une grande quantité de viridate de chaux, on ajoute, — selon la méthode connue à laquelle on peut alors revenir, — un excès d'acide acétique qui colore en

brun [sans doute par formation d'acide métagallique ou gallulmique (ou d'un produit analogue) aux dépens de l'acide cafétannique non transformé], puis de l'alcool qui précipite cette matière brune en flacons; on filtre, on transforme le viridate de chaux en viridate de plomb par double décomposition avec de l'acétate de plomb, et SH_2 vient enfin libérer l'acide viridique sous forme d'une masse brune.

§ III. — *Quinidine.* — M. Pasteur nous a appris que la quinoïdine brute du commerce ou quinoïdine de Sertuerner contient 2 isomères ↗ (quinidine et quinicine) de la quinine ↖ $C_{20}H_{24}A_2O_2$, et 2 isomères ↖ (cinchonidine et cinchonicine) de la cinchonine ↗ $C_{20}H_{24}A_2O$. Mais ce savant s'est borné à donner quelques caractères de ces nouveaux alcaloïdes et s'est surtout préoccupé de la cause (lumière) de leur formation, de façon à en empêcher la production et à augmenter le rendement des fabriques de sulfate de quinine. Une étude à fond de ces alcaloïdes, et surtout de ceux qui cristallisent (quinidine et cinchonidine), était à faire. M. Hesse (*B.*, déc. 68, p. 493) a comblé cette lacune pour la *quinidine,* base encore appelée *conchinine, cincholine,* β *quinine, quinoïdine cristallisée,* et enfin *pitayine,* dernier nom qui rappelle qu'elle est surtout produite par l'altération du *quinquina pitaya.*

Les sels neutres des bases ↖ de la quinoïdine du commerce sont insolubles dans une solution de sel de Seignette, tandis que les sels neutres des bases ↗ y sont solubles. Or la quinidine et la cinchonidine sont seules un peu solubles dans l'éther. On entrevoit par là le procédé d'obtention de la quinidine : l'extrait éthéré de la quinoïdine sera dissous dans SO_4H_2 étendu, dont on neutralisera exactement l'excès par AH_3 à chaud; on lixiviera alors au sel de Seignette, et la liqueur, décolorée par le noir, puis traitée à chaud par IK étendu ([1]),

([1]) Avec une solution concentrée, on aurait, peut-être par transformation en quinicine, dépôt d'une masse résineuse.

LIVRE III.

CORPS A CLASSER.

PROGRAMME.

CHAPITRE Ier.

RÉSINES.

Art. 1er. — Formation des Résines artificielles.

M. Barth (*B.*, janv. 68, p. 70) obtient des résines artificielles en traitant des essences par de la potasse alcoolique, évaporant ensuite au bain-marie, traitant le résidu par SO_4H_2 étendu et l'épuisant ensuite par l'éther : celui-ci, distillé, laisse la résine.

Résine de térébenthine et de lavande. . . . . . . $C_{20}H_{30}O_3$.

Résine de camphre, restant longtemps poisseuse, tout à fait inodore après qu'elle a été chauffée vers 100°, se formant toujours un peu dans la préparation de l'acide camphorique par la méthode de M. Berthelot. . . . . $C_{20}H_{30}O_2$.

Art. 2. — De la résine de Gaïac comme réactif.

Schœnbein, qui emploie la teinture de gaïac (en présence des globules du sang fonctionnant comme corps prédisposants) comme réactif de l'antozone, recommande (*B.*, sept. et oct. 68, p. 294) de l'employer fraîche, la lumière lui enlevant au bout de peu de temps la propriété de bleuir sous l'influence des actions ozonisantes.

Art. 3. — Rapprochements entre les Composés des Résines et les Glycosides.

Nous avons vu, p. 112, que les Tannins, qui sont des Glycosides, ont des rapports avec les Résines, que les produits de dédoublement qu'ils fournissent sont souvent résineux. Voici un autre glycoside résineux et dont le produit de dédoublement l'est aussi : c'est l'*acorine,* glycoside azoté de la racine de

l'*Acorus calamus*, dont M. Faust a donné (*B.*, mai 68, p. 392) un procédé d'extraction. Son produit de dédoublement, innommé, est azoté comme elle.

Mais voici un copule encore plus remarquable en ce que la résine est chez lui le remplaçant de la glycose chez les Glycosides : c'est la *colchicine*, principe actif amorphe du Colchique d'automne, qui se dédouble facilement, sous diverses influences et ainsi que l'a constaté M. Maisch (*B.*, janv. 68, p. 75), en résine et *colchicéine*, sans donner de glycose, — de sorte qu'on pourrait appeler ce produit-là un *Résinide*.

CHAPITRE II.

CHIMIE SPÉCIALE A CERTAINES PLANTES.

ART. 1er. — Légumineuses.

§ Ier. — Nous verrons, art. 5 du ch. III, que la matière protéique de la graine des Légumineuses n'est pas toujours de la *légumine,* comme on l'a cru jusqu'à présent; qu'elle est assez souvent constituée par de la *conglutine.*

§ II. — La *Brésiline* se trouve dans le commerce en cristaux jaunes, mais se colorant rapidement en rouge à la lumière. Ses solutions fraîches ne sont pas fluorescentes; mais celles qui ont rougi à la lumière ont [1] une *fluorescence* jaune-d'or très marquée, qui paraît due à une oxydation car les solutions fraîches la présentent de suite au contact de $Mn\,O_2$ ou des autres ozonides.

ART. 2. — Nerpruns.

Les pigments de la *graine de Perse* ont été l'objet d'une nouvelle étude de la part de M. P. Schutzenberger (*B.*, sept. et oct. 68, p. 179). Voici les faits qui résultent de ce travail et de la vérification, accompagnée de discussion, des résultats antérieurement publiés par Gellatly, par M. Lefort et par l'auteur lui-même en collaboration avec M. Bertèche :

Il y a dans la graine de Perse

Rhamnine-Lefort ou équimannide de *rhamnétine α*

$$\underbrace{C_{18}\,H_{22}\,O_{10}}_{\text{Rhamnine-Lefort.}} + H_2\,O = \underbrace{C_{12}\,H_{10}\,O_5}_{\text{Rhamnétine } \alpha.} + \underbrace{C_6\,H_{14}\,O_6}_{\text{Isomère de la mannite.}},$$

insoluble dans l'eau, — extraite directement de la graine de

[1] Schœnbein, *B.*, sept. et oct. 68, p. 294.

Perse, en paillettes nacrées jaune-d'or, par un procédé mécanique (filet d'eau sur tamis de crin) comparable au procédé d'extraction des fécules;

Rhamnégine α ou dimannide de *rhamnétine* α

$$\underbrace{C_{24}H_{32}O_{14}}_{\text{Rhamnégine } \alpha.} + 3H_2O = \underbrace{C_{12}H_{10}O_5}_{\text{Rhamnétine } \alpha.} + \underbrace{2C_6H_{14}O_6}_{\text{Isomère de la mannite.}},$$

soluble dans l'eau, ainsi nommée (α) parce qu'elle fournit, par dédoublement sulfurique, la *rhamnétine* α, jaune et insoluble dans l'eau, mais, de plus, insoluble dans l'éther et l'alcool froid, à peine soluble dans l'alcool bouillant d'où elle ne cristallise pas par refroidissement;

Rhamnégine β ou dimannide de *rhamnétine* β, les deux corps étant les homologues supérieurs [1] des rhamnégine et rhamnétine α

$$\underbrace{C_{25}H_{34}O_{14}}_{\text{Rhamnégine } \beta.} + 3H_2O = \underbrace{C_{13}H_{12}O_5}_{\text{Rhamnétine } \beta.} + \underbrace{2C_6H_{14}O_6}_{\text{Isomère de la mannite.}},$$

rhamnégine β, soluble dans l'eau comme la rhamnégine α, ainsi nommée (β) parce qu'elle fournit, par dédoublement sulfurique, la *rhamnétine* β, jaune et insoluble dans l'eau comme la rhamnétine α, mais soluble dans l'éther et l'alcool et cristallisant facilement dans ce dernier menstrue. Cette rhamnétine β n'est autre chose que la *xanthorhamnine-Bertèche* et *Schutzenberger* (se précipitant d'une décoction de graine de Perse bouillie avec eau sulfurique) censée purifiée, mais en réalité analysée de la rhamnétine α, par cristallisation dans l'alcool (qui la donne en aiguilles jaunes).

Si l'on épuise la graine de Perse par l'alcool chaud et si on laisse évaporer la liqueur aussi longtemps qu'il se précipite des cristaux, — on a, — en faisant recristalliser le précipité dans l'alcool, — de fines aiguilles jaune-citron (*Xanthorhamnine-*

[1] Sinon les isomères.

Gellatly ou *rhamnégine-Lefort*), qui sont un *mélange de 0,9 rhamnégine α avec 0,1 rhamnégine β*. — L'eau-mère de ce produit non défini, brune et sirupeuse, a été conservée six mois dans un flacon bouché sans rien déposer : on l'a alors évaporée à sec et reprise par l'alcool; la nouvelle solution est restée sirupeuse deux mois, puis s'est prise en grains arrondis, formés d'aiguilles rayonnantes, qui sont un *mélange de 0,1 rhamnégine α avec 0,9 rhamnégine β*.

M. Lefort croit isomériques sa rhamnégine (qui serait alors un produit défini) et sa rhamnine : les deux seraient $C_{12}H_{12}O_5, 2H_2O$. Il avait annoncé que les acides, et même l'eau seule, transforment la rhamnégine en rhamnine , sans produire de dédoublement. Il maintient le fait en ce qui concerne l'eau. Quant aux acides, il explique (*C.-r.*, 3 août 68, p. 343) le désaccord existant à leur sujet entre lui et M. Schützenberger par un fait qu'il a découvert récemment : c'est que les acides minéraux commencent par produire la transformation moléculaire qu'il a indiquée et se bornent à cela s'ils sont très dilués, — après quoi, s'ils sont concentrés et si l'ébullition se prolonge, ils opèrent le dédoublement constaté par M. Schützenberger.

Art. 8. — Rubiacées.

Nous avons à signaler ici des résultats qui concernent le *Café* et les *Quinquinas*.

Nous avons déjà vu dans le Livre I[er], à l'article Tannins, des faits concernant les acides du café (et du thé). Nous avons signalé dans le Livre II, chapitre II, la présence de la méthylamine dans le café torréfié, et nous l'avons expliquée. — Nous avons à signaler ici (et nous le ferons en deux § distincts) : 1° des dérivés de la caféine (ou théine); 2° un procédé direct de formation de l'acide viridique.

Un troisième § sera consacré à l'étude de la quinidine.

§ I. — *Dérivés de la théine, et spécialement caféidine et iso-*

le second se dissout d'emblée dans les liqueurs alcalines,
le troisième ne s'y dissolvant qu'après transformation en un acide par l'action du chlore.

Du reste, les trois se dissolvent dans SO_4H_2 en le colorant en noir.

— Proportion des trois principaux éléments dans deux bois :

	Chêne.	Frêne.
Cuticule ligneuse	0,200	0,175
Substance cellulosique	0,400	0,390
Matière incrustante	0,400	0,435

— Proportion des trois sous-éléments de la matière incrustante du bois de chêne :

	Pour 0,40 de cette mat. incrustante.	Pour 1 de cette mat. incrust.
Partie soluble dans l'eau bouillante	0,10	0,250
Partie insoluble dans l'eau, mais immédiatement soluble dans les alcalis	0,15	0,375
Partie ne se dissolvant dans alcalis qu'après transformation en acide par Cl humide	0,15	0,375

— La cuticule ligneuse ou eustate avait été appelée *exofibrose* dans un travail antérieur de M. Frémy, parce qu'elle est l'enveloppe extérieure des fibres ligneuses, dont la membrane interne (fibrose) est cellulosique; elle constitue, avec l'exomédullose (recouvrant cellules des rayons médullaires) et avec la vasculose (partie externe des vaisseaux), le groupe des *corps épiangiotiques* (επι, sur αγγεῖον, tout tissu), corps qui n'incrustent pas, mais recouvrent puisque, après SO_4H_2, qui dissout les corps cellulosiques sans dissoudre les épiangiotiques, on a toute la structure du bois conservée au microscope; le nom est donc bien appliqué. En revanche, les corps cellulosiques résistent au chlore, lequel dissout au contraire les corps épiantiques qui les recouvrent. Les corps cellulosiques, $C_6H_{10}O_5$, sont des hydrates de carbone; les corps épiangiotiques, au contraire, contiennent un excès de C et d'H.

§ II. — *Bois de sapin en particulier.* — M. Erdmann (*B.*, sept. et oct. 68, p. 295) a étudié le bois de sapin *(Abies excelsa)*, purifié par des dissolvants neutres ou à peu près, bois qui alors a pour composition (sauf un peu de cendres) $C_{30} H_{46} O_{21}$ et auquel il donne le nom de *glycolignose* parce que, bouilli avec eau chlorhydrique, il se dédouble en glycose et en un résidu que l'auteur nomme *lignose :*

$$\underbrace{C_{30} H_{46} O_{21}}_{\text{Glycolignose.}} + 2 H_2 O = \underbrace{2 C_6 H_{12} O_6}_{\text{Glycose.}} + \underbrace{C_{18} H_{26} O_{11}}_{\text{Lignose.}}.$$

La cellulose, substance fondamentale de tous les tissus, doit exister dans ce résidu-lignose. Il est fort remarquable que $C_{18} H_{26} O_{11}$ puisse être exactement obtenu par deux fois $C_6 H_{10} O_5$ (cellulose) + $C_6 H_6 O$ (phénol). Cette induction théorique sur la composition de la lignose est justifiée par les deux faits suivants : 1° l'ébullition avec acide azotique très étendu détruit ce qui est étranger à la cellulose et laisse celle-ci à l'état de pureté; 2° la lignose, traitée par la potasse fondante, fournit un corps qui, par ses réactions, se rapproche de la pyrocatéchine ou acide oxyphénique $C_6 H_6 O_2$, ou de l'acide protocatéchique $C_7 H_6 O_4$.

La glycolignose, traitée par potasse fondante, donne, en outre de ce corps, de l'acide succinique, qui doit être attribué à la glycose, car M. Hlasiwetz a fait voir qu'on obtient cet acide en traitant le sucre par la potasse en fusion. On entrevoit presque, par ces faits, l'*explication de l'acide succinique de l'ambre.*

La fibre ligneuse de la paille et du foin, purifiée par dissolvants neutres ou à peu près, donne aussi, par potasse fondante, des corps analogues à la pyrocatéchine. Le groupe aromatique que la production de ce dérivé fait entrevoir dans le tissu ligneux *explique l'acide hippurique de l'urine des herbivores et omnivores.*

Art. 4. — Chlorophylle.

M. Filhol (*B.*, nov. 68, p. 425) a continué ses recherches sur le vert des plantes et démontré que la véritable chlorophylle n'a pas encore été isolée.

L'alcool bouillant dissout fort bien le vert des feuilles et le laisse déposer par refroidissement; mais, même après trois ou quatre reprises par ce dissolvant, le vert retient toujours une matière grasse. — Les acides organiques forment avec le vert une matière brune insoluble, et une liqueur jaune. Ce *brun* et ce *jaune* ne sont pas les éléments de la chlorophylle, car, dissous dans l'éther après enlèvement de toute trace de l'acide intervenu, ils ne donnent pas une liqueur verte : le brun et le jaune sont donc tous les deux, ou l'un d'eux au moins, des produits altérés. — M. Filhol croit que c'est le *brun* qui est un corps altéré et que le *jaune* préexiste dans les plantes : il se fonde sur ce que l'on isole ce jaune, sans employer d'acides, par l'action d'un peu de noir animal sur le vert des feuilles ; mais M. Riche fait remarquer que le noir animal jouit de la propriété d'analyser certains composés salins, de sorte qu'il n'est pas aussi inoffensif que le croit M. Filhol et qu'il pourrait peut-être bien, lui aussi, avoir produit le jaune par altération du vert naturel. — Le *brun* retient encore de la matière grasse, dont ClH seul peut le débarrasser en le dissolvant, lui, sans dissoudre le corps gras : ainsi purifié, ce *brun* est azoté, tandis que le *jaune* ne l'est pas ; les solutions du *brun* sont dichroïques, comme celles de la chlorophylle, tandis que celles du *jaune* ne le sont pas. ClH, qui purifie le *brun*, verdit le *jaune* en donnant avec lui un *bleu* soluble et un *nouveau jaune* insoluble, se distinguant déjà par là de l'ancien, mais s'en distinguant aussi par la propriété qu'il a de bleuir par ClH en absorbant O.

On voit que chaque réactif a sa contre-indication à côté de son indication, et qu'on ne connaît pas encore le moyen d'extraire la chlorophylle seule sans l'altérer.

Un fait très intéressant pour la théorie de la respiration végétale, c'est que les feuilles rouges, brunes ou violettes, ne sont ainsi colorées qu'à leur surface : si on les plonge dans un mélange de SO_2 et d'éther pour détruire ou dissoudre cette couleur superficielle, on trouve au-dessous une couche verte au printemps et jaune en automne.

Art. 5. — Matières albuminoïdes.

§ Ier. — *Réactions nouvelles.* — M. Frœhde (*B.*, juil. 68, p. 58) a trouvé que, lorsqu'on traite les matières albuminoïdes solides par de l'acide sulfurique renfermant de l'acide molybdique, elles se colorent en bleu intense : les graines de céréales, les muscles, montrent notamment ce phénomène. Toutefois, certains réactifs l'empêchent de se produire.

Le platino-cyanure de potassium [1] ne précipite pas les matières albuminoïdes qui sont naturellement dissoutes (albumine du blanc d'œuf, albumine du sang); mais il précipite les mêmes matières si l'on ajoute un acide qui les coagule, les rende insolubles, et il précipite aussi les matières albuminoïdes naturellement solides (fibrine des muscles) ou se coagulant spontanément (fibrine du sang). — Les solutions acides de tous les autres produits qu'on peut rencontrer dans l'urine n'étant pas précipitées par le platinocyanure de potassium, ce réactif pourra peut-être permettre, après une bonne réglementation de son emploi, le dosage de l'albumine se trouvant anormalement dans ce liquide.

§ II. — *Équivalents des matières protéiques.* — M. Schwarzenbach (*B.*, juillet 68, p. 57) a eu l'idée de se servir du platinocyanure de potassium pour déterminer l'équivalent des matières protéiques, et il a trouvé qu'alors que le précipité fourni par la globuline et la fibrine était aussi riche en platine

[1] Réactif correspondant sans doute au ferrocyanure de potassium $K_2\,Cy_3\,Fe\,\frac{1}{2}$.

que celui donné par l'albumine, le précipité fourni par la caséine contenait deux fois moins de métal; d'où la conséquence que l'*albumine serait un dimère de la caséine.* Mais M. Diakonow (*B.,* juillet 68, p. 58) a trouvé que la proportion de Pt contenue dans le précipité fourni par une même matière albuminoïde dépend de la quantité et de la nature de l'acide qu'on a dû ajouter pour pouvoir faire la réaction; de sorte que les composés-platiniques ne sont pas nettement définis (¹). C'est pourquoi, en parlant de la possibilité du dosage de l'albumine des urines par le platinocyanure de potassium, nous avons signalé la condition d'une bonne réglementation de l'emploi de ce réactif, telle, par exemple, que l'emploi d'expériences rendues comparatives par des circonstances identiques et par les mêmes doses des divers corps intervenant.

On doit donc, jusqu'à plus ample informé, douter de l'intéressant résultat signalé par M. Schwarzenbach.

§ III. — *Nouvelle analyse élémentaire de l'albumine et immédiate de ses cendres,* faite par M. Theile (*B.,* août 68, p. 153). Rien de bien notable dans ce travail : l'auteur admet que l'albumine du blanc d'œuf renferme quatre équivalents d'eau, dont deux se dégagent à 100° et deux à 130°.

§ IV. — *Action de la potasse aqueuse, à chaud, sur la vitelline :* M. Theile (*B.,* août 68, p. 154). On a : substance précipitable en flocons par SO_4H_2 étendu, leucine, tyrosine, corps brun $C_8H_9AO_7$ soluble dans l'alcool, et corps $C_8H_9AO_4$ (?) insoluble dans alcool et soluble dans l'eau.

§ V. — *Matière protéique de la graine des Légumineuses.* — Est-ce toujours de la légumine?

M. Ritthausen (*B.,* sept. et oct. 68, p. 298 à 303) épuise les

(¹) Ce qui n'a rien d'étonnant quand on songe à la structure organisée, globulaire, des substances dont il est ici question.

graines par eau froide, quelquefois (quand farine est acide; exemple : lupin jaune) par eau alcaline, précipite la liqueur par acide acétique et lave le précipité à l'alcool et à l'éther.

Il obtient ainsi deux matières protéiques fort différentes : 1° dans les pois, haricots, fèves, vesces, lentilles, la *légumine* ou caséine des Légumineuses, qu'il ne faut pas confondre avec la *paracaséine* ou caséine du gluten, autre forme de la *caséine végétale;* 2° dans les lupins jaune et bleu (Lupinus luteus et Lupinus varius), la *conglutine,* substance toute différente, se rapprochant beaucoup de la *gliadine* ou gélatine végétale du gluten.

En dehors de la famille des Légumineuses, on trouve la légumine dans le tourteau de colza, la conglutine dans les amandes.

La légumine contient plus de C et moins d'A que la conglutine. L'ébullition avec acide sulfurique un peu étendu distingue surtout les deux substances : les deux, dans ce cas, fournissent leucine $C_6 H_{13} AO_2$, tyrosine $C_9 H_{11} AO_3$ et *acide légamique* $C_8 H_{14} A_2 O_6$ (acide nouveau); mais la conglutine fournit en outre, — et c'est là le trait distinctif, — de l'*acide glutamique* $C_5 H_9 AO_4$, acide monobasique déjà étudié par l'auteur [1].

[1] *B.*, VIII, 119 (1867). Voir plus haut, p. 238.

CHAPITRE IV.

TRANSFORMATION, EN DEUX TEMPS, DE MATIÈRES ORGANISÉES EN MATIÈRES ORGANIQUES DE FAIBLE ATOMICITÉ.

Art. 1er. — Saccharification.

§ Ier. — M. Dubrunfaut (*B.*, juillet 68, p. 54) appelle *maltine* une matière azotée du malt beaucoup plus active que la *diastase* de MM. Payen et Persoz, laquelle ne devrait même ses propriétés saccharifiantes qu'à des traces de maltine retenues par elle. La maltine est la première substance que précipite l'eau d'orge germée quand on la traite par l'alcool : elle est floconneuse, n'adhère pas aux vases. La diastase vient après : elle est sirupeuse et adhérente aux vases.

Il y a de la maltine dans les eaux potables des fleuves et rivières; il n'y en a pas dans l'eau des puits de Paris.

§ II. — La saccharification, produite chez les distillateurs de grains, existe aussi chez les êtres vivants : chez les animaux, où son agent est la maltine de la salive et du suc pancréatique; chez les végétaux, où, dans la graine, dans le bourgeon, elle est produite par de la maltine préexistante ou formée aux dépens d'une matière albuminoïde naturelle. Voici des faits qui semblent prouver qu'elle peut avoir lieu aussi dans d'autres parties des plantes. M. Buignet (*Ann. ch. et ph.*, juillet 68, p. 279) a publié des études chimiques sur la manne dont nous donnerons les principales conclusions :

La manne en larmes est très dextrogyre, et ce pouvoir ne tient pas aux sucres qu'elle contient, car il se retrouve à peu près le même après fermentation de ces sucres. Ces sucres sont de la saccharose et du sucre interverti, neutralisant leurs actions optiques opposées. La substance rotatoire est la dextrine, que l'analyse chimique n'avait pas signalée jusqu'ici

dans la manne, bien qu'elle représente 1/5 environ du poids de la manne en larmes, une proportion plus grande encore du poids de la manne en sorte. Quelle que soit la proportion de dextrine et de sucres qu'elles contiennent, toutes les mannes ont deux équivalents de dextrine pour un de sucres, juste le rapport qui existe dans le produit de la saccharification de l'amidon : d'où cette conséquence que l'amidon, pour former la manne, aurait éprouvé, au sein du végétal, une transformation analogue à notre saccharification artificielle.

Art. 2. — Fermentations.

§ Ier. — On a maintes fois observé, dans la fermentation alcoolique, la production d'acide hyponitrique. Cet accident, selon M. J. Reiset (*B.*, juillet 68, p. 55), donne directement AO_2, a lieu lorsqu'il n'y a pas assez d'acide libre dans le liquide en fermentation pour saturer l'ammoniaque produite pendant ce phénomène, et doit être attribué à une oxydation de cette ammoniaque non saturée.

M. Dubrunfaut ne partage pas cette opinion (*B.*, juillet 68, p. 55) : selon lui, ce n'est pas AO_2, mais AO, qui se produit d'abord; le fait se montre quand il y a insuffisance de levûre alcoolique et apparition de la fermentation lactique, et il doit être attribué à la décomposition (par l'acide lactique) des nitrates alcalins que la betterave contient toujours.

M. Schlœsing (*B.*, juillet 68, p. 56) croit aussi, après expériences, à la décomposition des nitrates dans la fermentation lactique. Cette décomposition a lieu aussi dans les *putréfactions;* les nitrates naturels du tabac dégagent A_2O lorsque le jus de cette plante se putréfie en vase clos; de l'urine, additionnée de nitre, dégage A_2O et AO quand elle se putréfie.

§ II. — M. Oser (*B.*, sept. et oct. 68, p. 295) a constaté dans la fermentation alcoolique la formation d'un alcaloïde

$C_{13} H_{20} A_4$ qui doit se former aux dépens des matières azotées de la levûre et exister dans le vin, la bière, etc.

§ III. — On connaît la théorie physiologique des fermentations de M. Pasteur. Ce savant attribue notamment à des microzoaires infusoires la fermentation putride. M. Severi (*B.*, sept. et oct. 68, p. 313) a trouvé que le suc gastrique frais arrête la putréfaction sans détruire les vibrions qui en seraient la cause; — d'où il faut conclure ou que M. Pasteur s'est trompé, ou que le suc gastrique, par une modification instantanée, rend latents les produits putrides au fur et à mesure de leur apparition.

Il est évident que la première opinion serait plus acceptable que la seconde. Mais M. Pasteur n'a pas seulement attribué la fermentation putride à des microzoaires; il l'a également mise (P F., VI, 734, 735) sur le compte de microphytes, et M. Severi ne dit rien de l'effet du suc gastrique sur ces derniers.

§ IV. — La théorie de M. Pasteur continue à être battue en brèche par MM. Donné et Béchamp (voir *C.-r.*, 31 août 68, p. 523 à 528). Ce dernier savant a constaté dans les œufs clos (d'autruche) une fermentation alcoolique et une acétification dont il croit devoir rapporter la cause à des *microzymas* existant normalement dans ces œufs.

CHAPITRE V.

CHIMIE ANIMALE PHYSIOLOGIQUE ET PATHOLOGIQUE.

ART. 1er. — Hématologie.

M. Hoppe-Seyler (*B.*, sept. et oct. 68, p. 304) prépare la solution aqueuse de l'hémoglobine (1) en délayant le sang défibriné dans eau salée, laissant déposer, redélayant le dépôt dans le même menstrue et laissant déposer pour redélayer encore une troisième et une quatrième fois. Le sérum étant ainsi complètement enlevé, on lave le dernier dépôt à l'éther, qui en sépare cholestérine et acide phosphoglycérique. Le liquide aqueux sous-jacent à l'éther, contenant quelques cristaux d'hémoglobine et des flocons albuminoïdes, — on le filtre, et, si on le refroidit, il finit par se prendre en masse cristalline (2) : les cristaux, lavés à l'eau alcoolisée, sont exprimés dans du papier, séchés à douce chaleur et conservés ainsi, pour en faire à l'occasion des dissolutions aqueuses. — Leur forme varie avec le sang employé. Délaisser pour cette préparation le sang des Ruminants, dont le dépôt de globules dans l'eau salée est trop lent.

Si on fait passer pendant quelques minutes un courant de CO dans une solution aqueuse d'hémoglobine maintenue à 0°, il y a combinaison, car, par addition d'alcool et abandon, on a des cristaux qui diffèrent, par volume, altérabilité ou solubilité, des cristaux du sang normal. Du reste, MM. Eulenberg et Vohl (*B.*, sept. et oct. 68, p. 308 et 309) ont constaté que le

(1) *Synonymie* : hémaglobine, hœmatoglobuline, hémine, hématine, hématosine.

(2) Hématocristalline ou Cristaux du sang. L'hématocristalline est, jusqu'à présent, la seule matière albuminoïde qui soit cristallisable ; elle est rouge, parce qu'elle est imprégnée d'hématosine, dont il est impossible de la débarrasser entièrement.

sang absorbe beaucoup de CO, et que tout ce gaz ne se combine pas avec la matière colorante, une partie importante se combinant avec l'O normalement dissous pour former avec lui de l'acide CO_2. Ainsi la théorie-Bernard de la ***minéralisation*** des globules ne doit pas être plus exclusivement adoptée que la théorie ancienne de la consommation, par le toxique, de l'O destiné à opérer la mutation des tissus.

L'hémoglobine se combine aussi avec Az_2O, ainsi qu'Hermann l'a annoncé, et ce gaz, comme l'O, forme dans le sang de l'acide CO_2.

Bien que CyH ne change ni la forme, ni les caractères optiques des cristaux du sang, il se combine avec l'hémoglobine, car les cristaux obtenus d'une solution de cette hémoglobine saturée par CyH peuvent être séchés dans le vide [1] sans perdre ce gaz, qu'on peut dégager ensuite de ces cristaux en les faisant bouillir avec de l'acide sulfurique étendu.

ART. 2. — Urine et Calculs urinaires.

Nous traiterons en quatre § : 1° de l'*uromélanine,* corps dérivé de l'*urochrôme;* 2° de la *xanthine;* 3° d'un procédé de *dosage de l'acide hippurique;* 4° de *corps nouveaux trouvés dans lrine normale.*

§ Ier. — *Uromélanine.* — Selon M. Thudichum (*B.,* déc. 68, p. 502), l'*urochrôme,* principe colorant normal de l'urine, se transforme, par SO_4H_2 ou par putréfaction, en une matière jaune-clair, appelée *mélanogène* parce que, par oxydation (et elle s'oxyde facilement), elle se transforme en *uromélanine.* La matière mélanogène est donc réductrice, et c'est sans doute à cette action de sa part qu'est dû l'emploi qu'on fait quelquefois de l'urine putréfiée dans la teinture en indigo.

L'urine, même d'un an, putréfiée en vases fermés, est claire;

(1) M. Hoppe-Seyler, *B.,* févr. 68, p. 149.

mais, quand on l'évapore à l'air, elle se colore au point de devenir tout à fait noire. Pour extraire de là l'uromélanine qui vient de se former, on profite de ce que cette substance est insoluble dans l'eau, dans l'eau sulfurique et dans l'alcool froid, soluble dans les lessives faibles. On traite donc par $SO_4 H_2$, et le précipité, qui contient quelques autres substances que l'uromélanine et notamment de l'acide benzoïque provenant du dédoublement spontané de l'acide hippurique normal, le précipité est épuisé à l'eau bouillante, ensuite à l'alcool, puis dissous dans potasse faible; la liqueur est abandonnée à elle-même pour laisser déposer des matières muqueuses, puis sursaturée par $SO_4 H_2$, qui reprécipite l'uromélanine, et il ne reste qu'à laver celle-ci à l'eau et à l'alcool, puis à la sécher.

Caractères de ce dérivé de l'urochrôme. Sa formule est $C_{36} H_{43} A_7 O_{10}$, et, dans celle-ci, 5 H peuvent être remplacés par 5 Cl. L'uromélanine fonctionne comme acide faible, à la façon de la matière colorante de la bile et de son dérivé par oxydation : l'auteur décrit divers uromélanates neutres, basiques ou sesqui-acides. Dans ces sels, comme dans ceux de choléphéine, il y a condensation de l'élément colorant (uromélanine).

§ II. — La *xanthine* ou *acide ureux* (un atome d'O de moins que l'acide urique), dont la solubilité dans ClH était l'objet d'un doute, est soluble dans les acides en général, et dans celui-ci en particulier, même à froid. M. Bence Jones (*B.*, sept. et oct. 68, p. 256) a constaté ce fait sur un calcul de cette espèce qu'il a eu l'occasion de rencontrer, — et une *propriété caractéristique de la xanthine* est même, selon lui, de fournir, au microscope, des lames hexagonales d'une très grande netteté.

§ III. — M. Wreden a indiqué une méthode de *dosage de l'acide hippurique* dans l'urine, basée sur l'emploi du perchlorure de fer; mais M. Salkowski (*B.*, sept. et oct. 68, p. 287) a constaté que le précipité-isabelle ainsi obtenu est de l'hippurate

ferrique à composition instable, qu'il est un peu soluble dans un excès d'acide hippurique et qu'il est très soluble dans un excès de perchlorure : la méthode-Wreden doit donc être abandonnée.

§ IV. — *Corps nouveaux trouvés dans l'urine normale.* — M. Schunck (*B.*, juillet 68, p. 62) a trouvé dans l'urine normale : 1° de l'oxalurate d'ammoniaque $C_8 \overline{H_3 Am} A_2 O_4$; 2° un acide gras cristallisable, adhérent au noir animal à qui l'alcool l'enlève, — acide volatil sans décomposition et dont il est difficile de comprendre la présence dans l'urine, vu son insolubilité.

M. Buliginsky (*Revue Nicklès,* 68, p. 73) a parfois trouvé du phénol dans l'urine des lapins, jamais dans celle des chiens : le régime exerce donc une influence sur sa production. Nous disons sur sa *production,* car le phénol n'a jamais été trouvé dans le sang : il se formerait donc dans les reins. — Le même auteur a trouvé des proportions sensibles d'acides formique et acétique dans l'urine de vache fraîche et distillée avec Cl H : l'acide formique serait même, selon lui, un produit constant de la distillation de toute urine.

Art. 8. — Bile et Calculs biliaires.

§ Ier. — *Cholestérine.* — Elle fixe par addition 2 Br, après quoi il n'y a plus de décoloration du réactif (1). Le *dibromure de cholestérine,* $C_{26} H_{44} O Br_2$, perd son brome sans s'hydrogéner, quand on le traite par H naissant produit par $Hg Na_2$ humide. La cholestérine elle-même n'est pas attaquée par cet amalgame.

L'*hydrocarotine* du jus de carotte, ainsi nommée parce qu'elle contient 6 H de plus que la *carotine* ou matière colorante de la carotte, n'est (2) qu'un *hydrate de cholestérine* $C_{26} H_{44} O, \frac{1}{2} H_2 O$.

(1) MM. Moldehauer et Wislicenus, *B.*, août 68, p. 153.
(2) M. Froede, *B.*, sept. et oct. 68, p. 294.

§ II. — ***Matière colorante de la bile.*** — MM. Maly (*B.*, 2e sem. 68, p. 496) et Thudichum (*B.*, 2e sem. 68, p. 498) ont fait des recherches sur la matière colorante de la bile. Nous disons sur *la*, car la ***biliverdine*** n'est qu'un dérivé-par-oxydation de cette matière colorante primordiale voisine de la bilifulvine de Berzélius et de Virchow et qu'on nomme aujourd'hui ***bili*** ou ***choléphéine*** (φαινος, brillant, *brillant biliaire* à cause des reflets pourpre et bleu d'acier de ses cristaux), ***bilirubine*** (à cause de la couleur rouge-orange, parfois rouge-brun, de ses cristaux), ***cholépyrrhine*** (πυρρὸς, orangé, par la même raison).

On sait que les 2/3 environ des calculs biliaires sont formés de cette substance libre ou combinée à la chaux. On l'extrait donc de ceux du bœuf par exemple, et on fait toujours dans ce but intervenir le chloroforme qui est son meilleur dissolvant.

M. Maly épuise d'abord les calculs à l'alcool et à l'éther, dans lesquels la bilirubine est à peu près insoluble; puis, pour libérer la bilirubine qui pourrait être combinée à la chaux, il traite par l'acide acétique, après quoi intervient le chloroforme.

M. Thudichum épuise à l'eau (dans laquelle aussi la bilirubine est insoluble), puis à l'alcool; il traite ensuite par ClH pour remplir la même indication que M. Maly avec l'acide acétique, lave une seconde fois à l'alcool, ensuite à l'éther, et enfin use du chloroforme.

Les deux auteurs décrivent la choléphéine, et il y a quelques divergences entre eux sur certains points de détail; elles tiennent sans doute aux petites différences existant dans les procédés de préparation. C'est sans doute aussi pour la même raison que les formules auxquelles ils arrivent ne sont pas identiques : c'est $C_{16}H_{18}A_2O_3$ (dont la moitié est $C_8H_9AO_{1,5}$) pour M. Maly, $C_9H_9AO_2$ pour M. Thudichum. Ce dernier toutefois appuie son opinion, non seulement sur les analyses directes, mais encore sur l'étude de plusieurs choléphéinates métalliques neutres, basiques ou sesquiacides.

Les deux auteurs s'occupent ensuite de la ***biliverdine ou***

cholochlorine et de sa genèse. Divers acides (sauf SO_2 qui est réducteur), diverses bases, transforment, à l'air (conservation indéfinie au sommet d'une éprouvette pleine de mercure), la biliphéine en biliverdine. L'oxyde puce, Ag_2O humide, peuvent remplacer l'air; Br aussi, en décomposant eau et donnant O naissant. Mais l'excès des oxydants (PbO_2, Ag_2O) fait qu'on dépasse le but et qu'on obtient, selon M. Thudichum, d'abord de la *bilipurpine* (pourpre), puis de la *biliflavine,* matières colorantes nouvelles que l'auteur a isolées, mais non analysées. Cette dernière paraît avoir été obtenue par M. Maly, qui ne lui a donné ni nom, ni formule, mais qui l'a trouvée (comme l'indique, du reste, son mode de formation) plus oxygénée et moins carbonée que la biliverdine.

Quant à cette biliverdine, les deux auteurs ne sont pas d'accord sur sa formule et sur l'équation de sa production : pour M. Maly, elle est $C_{16}H_{18}A_2O_4$ (un O de plus que la biliphéine) et résulte par conséquent d'une simple oxydation de celle-ci; pour M. Thudichum, elle est $C_8H_9AO_2$ (un C de moins que la biliphéine) et résulte par conséquent de la formation d'un CO_2 aux dépens de celle-ci.

La biliverdine se combine aussi avec les bases; mais ces composés-là, analysés par M. Thudichum, sont compliqués dans leur formule, offrent une grande condensation de l'élément colorant.

Selon M. Maly, la solution chloroformique ou ammoniacale concentrée de cholépyrrhine absorbe tous les rayons violets et bleus du spectre, n'absorbant qu'une partie du violet si elle est assez étendue pour paraître presque incolore; la solution alcoolique concentrée de biliverdine absorbe toutes les couleurs, sauf le vert, mais elle n'éteint que le rouge extrême si elle est très étendue.

§ III. — *Bile des poissons.* — On sait que M. Strecker a démontré que la bile est formée de deux savons alcalins des acides cholique et choléique. L'*acide cholique* est encore appelé

glycocholique, parce qu'il est du cholalate de glycocolle. L'*acide choléique* est encore appelé *taurocholique*, parce qu'il est du cholalate de taurine. La taurine étant azotée et sulfurée tandis que le glycocolle n'est qu'azoté, l'acide choléique est quintenaire (C, H, O, A, S), tandis que l'acide cholique n'est que quaternaire (C, H, O, A).

La bile de bœuf contient cholestérine, cholate et choléate de soude. La bile de poisson, selon M. Otto (*B.*, juill. 68, p. 60), ne contient pas de cholestérine, et, ainsi qu'on l'avait déjà dit, elle contient un choléate, mais peu ou pas de cholate. La base de ces savons varie : c'est la soude qui domine chez les poissons d'eau douce, la potasse chez les poissons de mer. Graisses à glycérine aussi dans bile des poissons.

M. Otto a étudié spécialement la bile fraîche d'un Malacoptérygien de nos côtes : l'orphie, *Bellone vulgaris* (*Esox bellone* de L.).

§ IV. — *Calcul biliaire de foie de porc.* — M. Phipson (*B.*, août 68, p. 88) a publié l'analyse d'un calcul entouré d'une mince membrane qui l'isolait du tissu du foie. Il était en couches concentriques jaunes, cireuses; il ressemblait à la résine quand il brûlait. Détails de l'analyse. Résultats :

0,08 d'eau,
0,62 de bilifulvine, ou mieux, biliphéine, bilirubine, choléphéine, cholépyrrhine,
0,11 de mucus,
et le reste 0,19 en cholestérine avec un peu de graisse,
hyocholate de soude avec un peu d'acide hyocholique (¹) et d'hyocholine (²),
acide caprylique,
soude, Cl Na, phosphate et carbonate de chaux.

(¹) Ou, par alcalis, hyocholalate de glycocolle.

(²) L'auteur appelle ainsi une substance neutre blanche, insoluble dans l'eau, les acides et les alcalis.

L'abondance de la bilifulvine et la facilité avec laquelle cette matière se change en biliverdine a conduit l'auteur à préparer une assez grande quantité de cette dernière :

La poudre jaune du calcul, traitée par SO_4H_2 concentré, est devenue rouge cramoisi, puis s'est dissoute avec magnifique couleur vert-émeraude; on traite par l'eau, qui précipite la biliverdine sous forme de résine verte; on purifie en reprenant par l'alcool et évaporant. La *biliverdine* reste sous forme d'un beau vernis vert-émeraude adhérant fortement à la capsule.

Art. 4. — Lait.

M. Commaille (*C.-r.,* 9 nov. 68, p. 958), examinant du lait soumis à la putréfaction depuis un an, y a trouvé de la *créatinine,* et croit, de la présence de ce dérivé, pouvoir conclure à celle de son générateur habituel la *créatine :* cette créatine existerait dans le lait frais, et ce serait elle qui, éliminant un H_2O par la putréfaction, donnerait la créatinine. M. Commaille rapproche ce fait de celui signalé il y a deux ans par M. Lefort (présence de l'urée dans le lait, au moins dans celui des herbivores), de sorte que la créatine ne serait pas la seule substance considérée comme excrémentitielle qui existât dans le lait. L'auteur fait remarquer encore l'analogie nouvelle que la présence de la créatine dans le lait établit entre cet aliment, le sang et la viande.

Nous croyons ne pas devoir adopter sans restrictions le fait de la présence de la créatine dans le lait; quelque difficulté qu'il y ait à la déceler, nous pensons qu'il est bon de la reconnaître *elle-même,* vu que la créatinine peut être aussi bien son congénère que son dérivé. Il peut se faire, par exemple, que la créatinine résulte de la combustion vitale des matières albuminoïdes du lait, opérée chez les microzoaires et chez les champignons nombreux signalés par l'auteur comme ayant vécu aux dépens du liquide alimentaire. L'argument tiré de la présence d'une autre matière excrémentitielle déjà signalée dans le lait nous touche peu : nous croyons bien nous rappeler que des

agriculteurs sérieux ont signalé l'emploi de l'urine comme aliment du bétail, qu'elle permettrait d'entretenir en santé tout en diminuant d'une manière notable la consommation des fourrages; si l'urée, comme c'est probable, joue un rôle important dans le fonctionnement de ce singulier aliment, il est tout naturel de la rencontrer dans le liquide qui doit, à lui seul, pourvoir à tous les besoins des jeunes bêtes ovines ou bovines.

ART. 5. — Cerveau et sa désassimilation.

§ Ier. — Selon M. Koeler (*B.*, 1er sem. 68, p. 394), il y aurait dans le *cerveau :* acides formique et lactique, un acide gras à plus de 6 C, inosite, hypoxanthine, créatine chez l'homme, albumine, cholestérine, la cérébrine de Müller, et, en outre, les corps nouveaux suivants : *myéloïdine,* devenant *myéline* ou *acide névrolique* par concentration de sa solution aqueuse; *acide myéloïdique; myélomargarine.* Les formules de ces derniers corps sont très compliquées, leur condensation n'en est pas justifiée. Bref, nous sommes de l'avis de M. Paul Schützenberger, qui trouve que ces résultats n'éclairent pas beaucoup l'histoire chimique du cerveau.

Il n'en est pas de même de la découverte de M. Liebreich (protagon et ses divers dérivés, névrine notamment). Elle est, comme nous l'avons vu p. 141 à 144, poursuivie dans ses conséquences et avec succès.

§ II. — M. Byassou [1] a soutenu devant la Faculté de médecine de Paris une thèse sur la *relation existant entre l'activité cérébrale et la composition des urines.* Il a trouvé que, — si l'exercice musculaire fait augmenter l'urée [2], l'acide urique et le ClNa (bien que, la sueur augmentant alors, ce dernier passe

(1) *Revue des cours sc.,* 22 août 68, p. 609.

(2) D'après des travaux publiés à l'étranger (voir *Revue Nicklès,* 1868), l'urée excrétée est la même les jours de repos que les jours de travail : la proportion plus grande trouvée dans l'urine de l'homme de peine proviendrait alors, non d'une augmentation de la quantité absolue du principe, mais de la raréfaction des urines due à l'augmentation de la transpiration.

en grande quantité par la peau), l'exercice de la pensée fait augmenter l'urée, les phosphates et les sulfates alcalins. On peut, par l'examen de l'urine des vingt-quatre heures, savoir si la journée de l'individu a été une journée de repos, une journée de travail musculaire, une journée de travail cérébral.

Incidemment, M. Byassou a trouvé que l'acide urique existe dans l'urine, partie à l'état de liberté, partie en combinaison (copulé) avec les phosphates alcalins.

Art. 6. — Respiration.

D'expériences publiées à l'étranger par MM. Henneberg, Voit et Pettenkofer (*Revue Nicklès,* 68, p. 16), il faudrait conclure qu'il y a normalement, le jour, dans la respiration des animaux, un volume de CO_2 exhalé plus grand que le volume d'O disparu. L'excédant d'O proviendrait d'un emmagasinage opéré la nuit précédente : cet emmagasinage serait favorisé par une alimentation azotée; il n'aurait pas lieu chez les diabétiques, chez les leucémiques. Bien plus, ces derniers offriraient une interversion du phénomène normal : ils emmagasineraient de l'O le jour pour le dépenser la nuit.

Art. 7. — Fer dans divers pigments de l'organisme.

Le docteur Perls (*B.,* fév. 68, p. 157) a trouvé du fer dans les pigments pulmonaires, dans les pigments non cristallins de la rate, dans ceux qu'offre la partie interne de la dure-mère dans les cas de pachy-méningite hémorrhagique, dans ceux qu'offre le tissu cellulaire sous-cutané des gens atteints de *maladie bronzée.*

Art. 8. — Des excreta chez les cholériques.

M. Bruberger (*B.,* févr. 68, p. 152) a étudié les matières vomies, les déjections riziformes et les *urines de retour* des cholériques. Ce dernier point a été aussi l'objet de l'attention de M. Lorain (*B.,* fév. 68, p. 155).

Le premier de ces savants a trouvé dans les matières vomies beaucoup d'eau, pas d'albumine, surtout de l'urée et du sel marin, beaucoup plus de sel marin qu'il n'en est introduit par les boissons.

La quantité des déjections riziformes est de trois litres en moyenne par vingt-quatre heures : ces déjections déposent de la mucine et un peu d'albumine coagulée; elles contiennent beaucoup d'albumine, de l'urée ou son produit de fermentation le carbonate diammoniacal, beaucoup de sel marin.

Les urines, quand elles reviennent, sont troubles, rouges avec flocons, très acides, albumineuses; plus tard, quand elles sont très abondantes, elles contiennent de la tyrosine, et moins d'urée et de sel marin qu'à l'état normal.

Selon M. Lorain, la polyurie se montre au quinzième jour environ à partir de l'invasion. Il y a alors parfois glycosurie : mais la réduction de la liqueur de Barreswil n'implique pas toujours la présence du sucre, car elle peut être due à l'acide urique.

M. Lorain, à l'inverse de M. Bruberger, a trouvé beaucoup d'urée (et d'acide urique) dans les *urines de retour*. L'abondance de l'acide urique se traduit par un sédiment blanchâtre, constitué par cet acide et par de l'urate de soude. Quand les urines sont devenues ammoniacales, elles donnent alors un dépôt de phosphate ammoniaco-magnésien.

ART. 9. — Des os dans l'ostéomalacie.

M. Weber (*B.*, fév. 68, p. 156) a trouvé que, dans l'ostéomalacie, le ramollissement se propage à partir des cellules médullaires et des canalicules vasculaires, comme si un acide dissolvant les matières minérales était sécrété par les cavités osseuses. — Les os ramollis contiennent, comme on l'a déjà dit, de l'acide lactique libre et du lactate de chaux.

ERRATUM.

Je dois à l'obligeance de M. JEANJEAN la rectification suivante, justifiée, du reste, par les pages 22 à 24 de sa Thèse de doctorat ès sciences (tirage à part) :

Dernières lignes de la page 138 et première de la page 139,

Au lieu de :

en se changeant en acide organo-sulfocarbamique correspondant; exemple :

$$\underbrace{A \left\{ \begin{matrix} (CS)' \\ (C_2\,H_5)' \end{matrix} \right.}_{\text{Sulfocarbimide éthylique.}} + SH_2 = \underbrace{A \left\{ \begin{matrix} (CS.\,SH)' \\ (C_2\,H_5)' \\ H \end{matrix} \right.}_{\text{Acide éthylsulfocarbamique.}} ,$$

Lisez :

en se changeant en éther sulfocarbamique correspondant; exemple :

$$\underbrace{A \left\{ \begin{matrix} (CS)' \\ C_2\,H_5)' \end{matrix} \right.}_{\text{Sulfocarbimide éthylique.}} + SH_2 = \underbrace{A \left\{ \begin{matrix} (CS.\,SC_2\,H_5)' \\ H \\ H \end{matrix} \right.}_{\text{Sulfocarbamate d'éthyle.}}$$

TABLE ALPHABÉTIQUE DES MATIÈRES.

N.-B. — **Les indications qui concernent les bases s'appliquent aussi, généralement, à leurs sels. Les indications qui concernent les Acides s'appliquent aussi, au moins en général, à leurs divers dérivés (sels, éthers, amides, chloroïdures, anhydrides.**

TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS

dont les travaux de laboratoire ou dont les théories sont cités dans le présent livre.

